



TITLE:

擬一次元導体 $\beta$ -M\_XV\_2O\_5における「バイポーラロン」の微視的証拠とその伝導機構(修士論文(1982年度))

AUTHOR(S):

小野田, 雅重

---

CITATION:

小野田, 雅重. 擬一次元導体 $\beta$ -M\_XV\_2O\_5における「バイポーラロン」の微視的証拠とその伝導機構(修士論文(1982年度)). 物性研究 1983, 40(6): 533-577

ISSUE DATE:

1983-09-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91126>

RIGHT:

## 修士論文

(1982 年度)

# 擬一次元導体 $\beta$ - $M_xV_2O_5$ における 「バイポーラロン」の微視的証拠とその伝導機構

筑波大・物理 小野田 雅 重

## 目 次

### 第1章 序 論

- 1.1 はじめに
- 1.2 結晶構造
- 1.3 バイポーラロン (ポーラロン対) モデル
- 1.4 現在までの実験事実
- 1.5 本研究の目的

### 第2章 実 験

- 2.1 試料作製
- 2.2 核磁気共鳴法 (NMR)
- 2.3 電子スピン共鳴法 (EPR)

### 第3章 実験結果

- 3.1 NMR 結果
  - 3.1.1  $\beta$ - $Na_xV_2O_5$  の  $^{51}V$ NMR
  - 3.1.2  $\beta$ - $Cu_xV_2O_5$  の  $^{51}V$ NMR
  - 3.1.3  $\beta$ - $Li_xV_2O_5$  の  $^{51}V$  と  $^7Li$ NMR
- 3.2 EPR 結果
  - 3.2.1  $\beta$ - $Na_xV_2O_5$  の  $V^{4+}$
  - 3.2.2  $\beta$ - $Cu_xV_2O_5$  の  $V^{4+}$

### 第4章 検 討

- 4.1  $\beta$ - $Na_xV_2O_5$ 
  - 4.1.1  $^{51}V$  核の四重極相互作用
  - 4.1.2  $V_I$  核の Knight シフト

- 4.1.3 スピン磁化率
- 4.1.4  $g$  値
- 4.1.5 価数揺動の動力学に関するモデル
- 4.1.6 電子スピン緩和
- 4.1.7 電気伝導機構
- 4.1.8 Wigner 結晶
- 4.2.  $\beta$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$
- 4.2.1  $^{51}\text{V}$  核の Knight シフト
- 4.2.2 スピン磁化率
- 4.3  $\beta$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$
- 4.3.1  $^{51}\text{V}$  核の四重極相互作用
- 4.3.2  $\text{Li}^+$  の運動

## 第5章 結 論

## 謝 辞

## 参考文献

## 第1章 序 論

### 1.1 はじめに

一般に、擬一次元導体では「Peierls 転移」と呼ばれる金属－絶縁体転移が期待され、<sup>1)</sup> 幾つかの物質においてこの転移の機構が解明されつつある。最近では超伝導状態の出現する一次元導体が発見され、この方面の研究に力が注がれている。<sup>2)</sup> 本研究の対象とする  $\beta$ - $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  系は、特に  $\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の電気伝導度<sup>3)</sup>、光反射<sup>4)</sup> の測定などから擬一次元導体であると考えられる。しかし、この系では一次元軸方向に電子伝導帯が形成されていない為に、通常の一次元金属という立場は適用されない。他方、この系では、バイポーロン状態が実現している可能性があることが、Chakraverty 達によって指摘されている。<sup>5)</sup> バイポーロンは、強い電子－格子相互作用を介して生じた電子間の引力が、近接原子間の電子の Coulomb 斥力に打ち勝つことにより生じる実空間における電子対を意味し、その基底状態はスピン一重項である。これに対して同一原子上の実空間における電子対も可能であることが指摘されている。例えば、Anderson によるアモルファス半導体<sup>6)</sup>、Rice と Sneddon による  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ <sup>7)</sup>、長沢による  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>8)</sup> の議論などがある。

以上の点から、 $\beta$ - $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  系では、他の一次元導体にはない新しい性質を持った電子系、及

擬一次元導体  $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  における「バイポーラロン」の微視的証拠とその伝導機構  
 び伝導機構が存在することが予想され興味深い。

## 1.2 結晶構造

$\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  系の中で最も典型的な物質である  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の結晶構造は、Wadsley によって最初に決定され<sup>9)</sup>、その後も幾つかの報告がある<sup>10,11)</sup>。この物質は空間群  $C2/m$  をもった単斜晶系の結晶で、単位胞には 2 個の  $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$  が含まれている。格子定数は、 $a = 10.086\text{\AA}$ ,  $b = 3.612\text{\AA}$ ,  $c = 15.435\text{\AA}$ ,  $\beta = 109.61^\circ$  である。(a, c) 面に投影した結晶構造を図 1.1 に示す。この図に

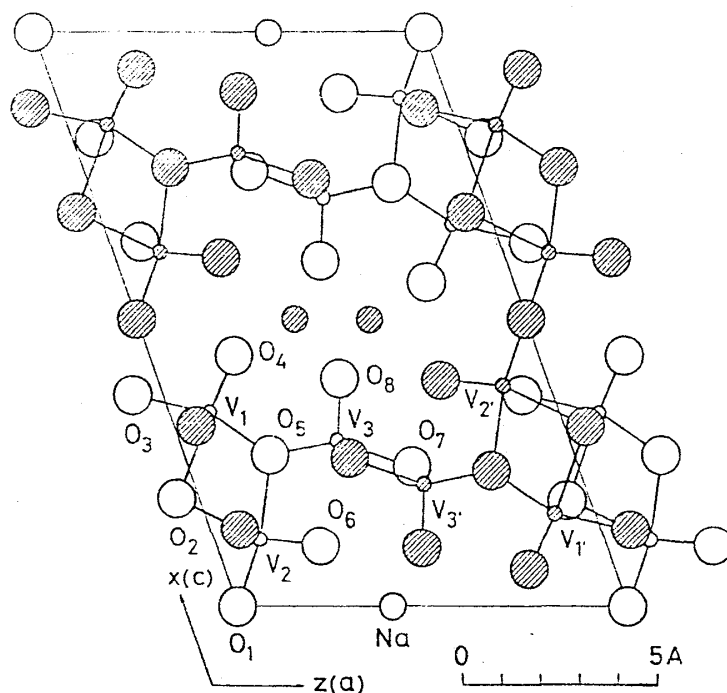


図 1.1  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の結晶構造の (a, b) 面投影

表わされているようにバナジウムには、 $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  と分類された 3 つの結晶学的に異なる位置が存在し、それぞれ酸素により八面体的に囲まれている。ナトリウムは、 $\text{V}_2\text{O}_5$  格子が大きく変形することによって生じた  $b$  軸方向に伸びるトンネルの中に入る。この様子を図 1.2 に示す。さらに詳しくみると、金属元素  $M$  の入る位置は図 1.3 に示すとおり 2 つずつ数種類存在するが<sup>12)</sup>  $x$  値が 0.33 の場合は全ての位置のうち半分を占めるようになる。 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の場合は、図 1.3 における  $M_1$  に  $\text{Na}$  が存在するが、 $M_1$  と  $M_1'$  の間の距離が約  $2\text{\AA}$  と短く、並んで入ったのは大きな Coulomb 斥力が働くので、各面に 1 個ずつ存在すると思われる。

この結晶構造における最も重要な点は、図 1.4 のように  $V$  イオンが  $b$  軸方向にジグザグの鎖を形成していることである。この物質の高い電気伝導度を示す方向は、このジグザグの鎖の方向に一致している。

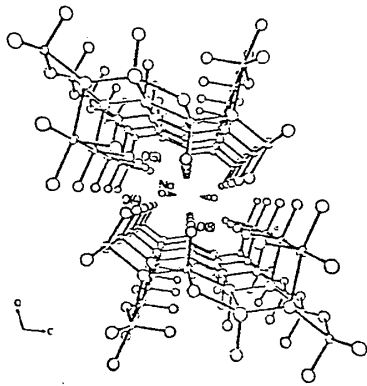


図 1.2 トンネル構造の様子

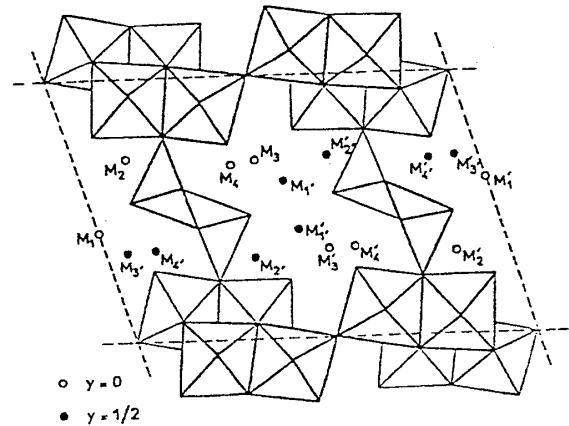


図 1.3 金属元素Mの入る位置

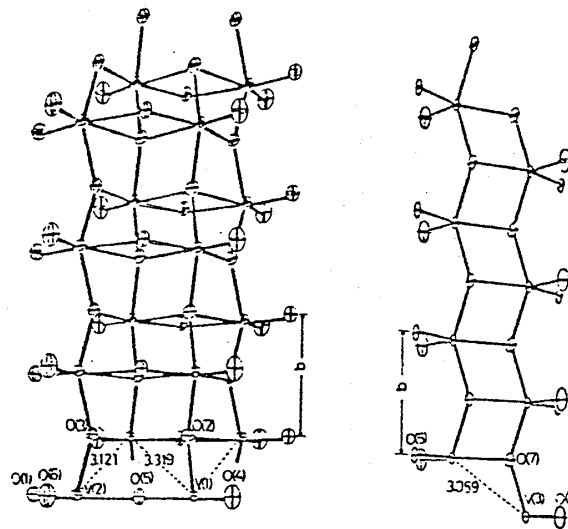


図 1.4 Vイオンの鎖構造

### 1.3 バイポーラロン (ポーラロン対) モデル

バイポーラロンモデルは、最初にChakraverty達によって提案された<sup>5)</sup>。彼らは最も単純な2つの位置と2つの電子からなる系を想定し、電子(e), 格子(l), 及び電子-格子相互作用(e-l)を含むハミルトニアン

$$H = H_e + H_l + H_{e-l} \quad (1)$$

を考えた。まず電子項  $H_e$  は

$$H_e = \sum_{i=a,b} \epsilon_0 n_{i\sigma} + \sum_{i,j=a,b} T_{ij}^0 C_{i\sigma}^* C_{j\sigma} + U \sum_{i=a,b} n_i^\uparrow n_i^\downarrow + v \sum_{i,j=a,b} n_{i\sigma} n_{j\sigma'} \quad (1a)$$

で与えられる。ここに  $\epsilon_0$  は位置エネルギー,  $T_{ij}^0$  は重なり積分,  $U$  は同一位置上における反平行

擬一次元導体  $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  における「バイポーラロン」の微視的証拠とその伝導機構  
 スピン間のCoulomb斥力,  $v$  は近接位置  $a, b$  間の電子のCoulomb斥力,  $n_{i\sigma}$  はスピン  $\sigma$  の占有演算子,  $C^+$  と  $C$  はフェルミオンの生成, 消滅演算子である。格子項  $H_1$  は, 格子の弾性定数  $\beta$  と  $a, b$  間の局所歪み  $x_{ab}$  を用いて

$$H_1 = \frac{1}{2} \beta x_{ab}^2 \quad (1b)$$

と書ける。また電子-格子相互作用項  $H_{e-1}$  はその結合定数  $\lambda$  を用いて

$$H_{e-1} = \lambda (n_{a\sigma} + n_{b\sigma'}) x_{ab} \quad (1c)$$

と表わす。ここに, (1b) と (1c) の和を最小にする局所歪み  $x_{ab}^0$  は,

$$x_{ab}^0 = -\frac{\lambda}{\beta} (n_{a\sigma} + n_{b\sigma'}) \quad (2)$$

で与えられ, この時ハミルトニアン(1)は

$$H_{\text{eff}} = \sum_{a,b} \epsilon n_{a,b,\sigma} + \sum_{a,b} T_{ab} C_{a\sigma}^* C_{b\sigma} + U_{\text{eff}} \sum_{i=a,b} n_i^\uparrow n_i^\downarrow + v_{\text{eff}} \sum_{i,j=a,b} n_{i\sigma} n_{j\sigma'} \quad (3)$$

と変形される。ここで

$$\epsilon = \epsilon_0 - \frac{\lambda^2}{\beta}$$

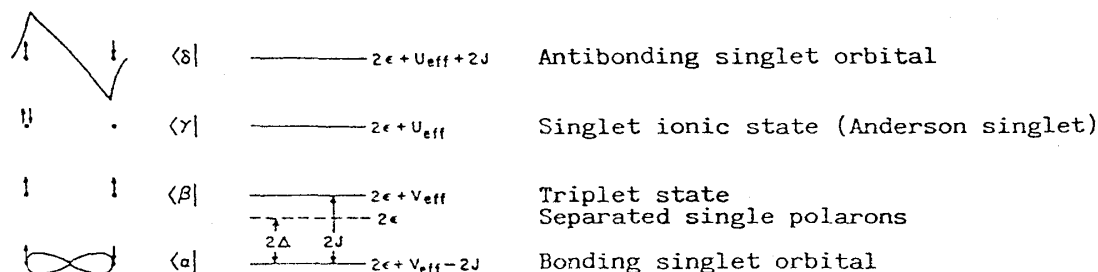
$$U_{\text{eff}} = U - \frac{2\lambda^2}{\beta}$$

$$v_{\text{eff}} = v - \frac{2\lambda^2}{\beta}$$

$$T_{ab} = T_{ab}^0 e^{-\lambda^2/2\beta\omega_0}$$

である。但し,  $T_{ab}$  については波動関数の重なりが変位する影響を考慮に入れている。

(3) は厳密に解くことができ, 図 1.5 のような結果を得る。但し



Electron Configurations & Energy Levels

図 1.5 二電子の配置とそれらのエネルギー

$$U_{\text{eff}} - v_{\text{eff}} \gg T_{ab}$$

の近似を用いた。また  $2J$  はスピン一重項-三重項の交換エネルギーで

$$2J = \frac{4T_{ab}^2}{U_{\text{eff}} - v_{\text{eff}}}$$

と書ける。

図 1.5 からわかるように  $v_{\text{eff}} < 0$ ，或いは  $2J > v_{\text{eff}}$  である限り，基底状態はスピン一重項のバイポーロンである。最近，これらのバイポーロンのボーズ凝縮等について幾つか議論されている<sup>13-15)</sup>

#### 1.4 現在までの実験事実

##### 1.4.1 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の擬一次元伝導性

###### [1] 電気的性質

電気伝導度に異方性があることは，この物質の構造決定直後に Ozerov によって報告された<sup>16)</sup>。その後，Perlstein と Sienko は，室温から 77 K までの範囲にわたって，結晶 b 軸に平行な直流電気伝導度を測定した<sup>17)</sup>。この結果を図 1.6 に示す。そして一次元導体の研究が行われた 1970 年代に入って，Wallis 達は，b 軸に平行と垂直な直流電気伝導度 ( $\sigma_{\parallel}$ ,  $\sigma_{\perp}$ )，及び異方性 ( $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ ) の温度変化を測定し，この物質が擬一次元導体であることを決定づけた<sup>3)</sup>。これらの結果を図 1.7 と 1.8 に示す。室温における  $\sigma_{\parallel}$  と  $\sigma_{\perp}$  の値は，それぞれ  $110 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  と  $0.87 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  である。

この結果で注目すべきことは次の 2 点である。

i)  $\sigma_{\parallel}$  と  $\sigma_{\perp}$  の温度変化が半導体的で，類似している。

ii) 約 100 K 以下では，温度が減少するにつれて異方性の大きさが減少する。

i) の結果は，典型的な一次元金属である TTF-TCNQ などが，Peierls 転移温度以上では温度の低下に伴い，電気伝導度が上昇するという電子伝導帯の存在を示すことと対照的である<sup>18)</sup>。すなわち， $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の電気伝導は電子伝導帯によるものではなくて，Perlstein と Sienko が述べているような電子のホッピングによると考えられる。尚，電気伝導が電子によることは，ホール係数が負であることからわかる<sup>17)</sup>。さらに i) の結果から， $\sigma_{\parallel}$  が  $\sigma_{\perp}$  に大きく依存している

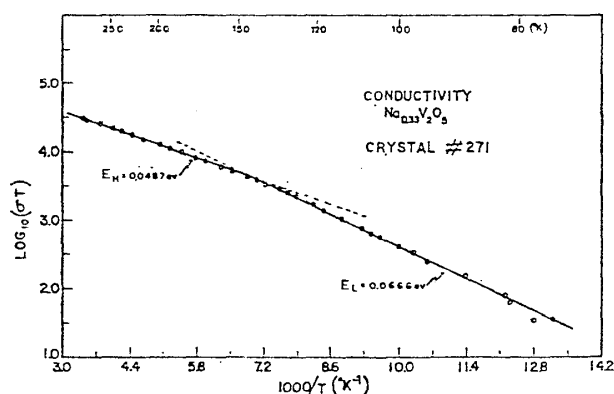


図 1.6  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の b 軸方向の直流電気伝導度の温度変化

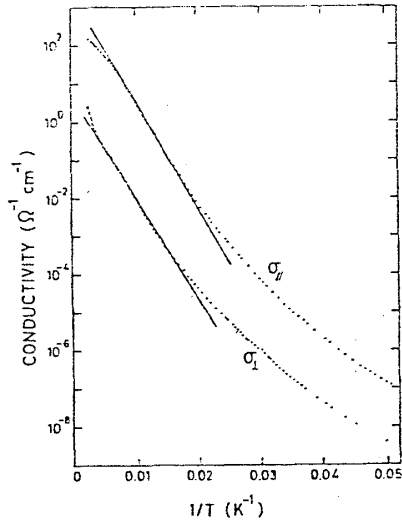


図 1.7  $\beta$ - $Na_{0.33}V_2O_5$  の直流電気伝導度の温度変化

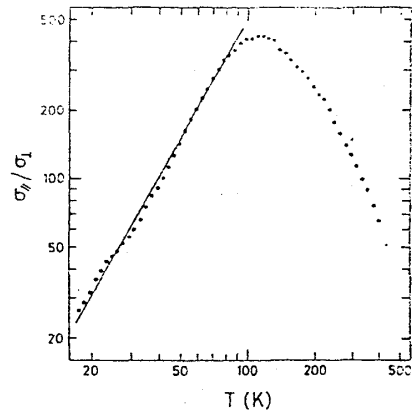


図 1.8  $\beta$ - $Na_{0.33}V_2O_5$  の直流電気伝導度の異方性の温度変化

ことがわかる。 $\sigma_{\parallel}$  がいくら大きくても、結晶の不完全性等によって、b 軸方向に伸びる鎖が途中で切れていると、電子はそこで周囲にある鎖へ飛び移らざるを得なく、結局  $\sigma_{\perp}$  の影響を受けるわけである。このような現象は特に低温で顕著になることが期待され、ii) の結果を導くと考えられる。実際、鎖の切れ目の影響を受けにくい高周波電気伝導度の測定結果は、図 1.9 に示すように直流の場合より低温において何桁も大きい値を示している<sup>19)</sup>

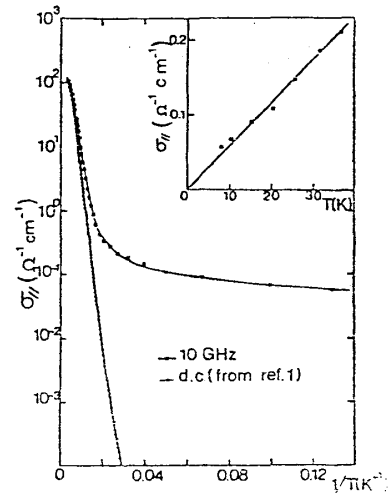


図 1.9  $\beta$ - $Na_{0.33}V_2O_5$  の b 軸方向の高周波電気伝導度の温度変化

## [2] 光学的性質

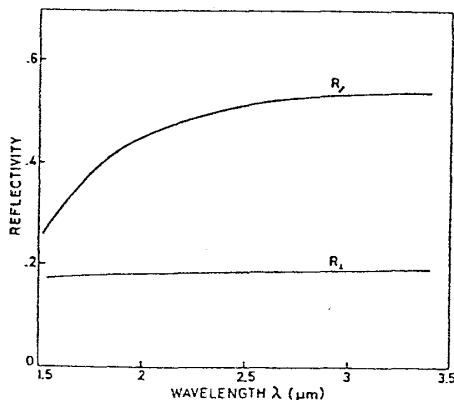


図 1.10  $\beta$ - $Na_{0.33}V_2O_5$  の近赤外反射率

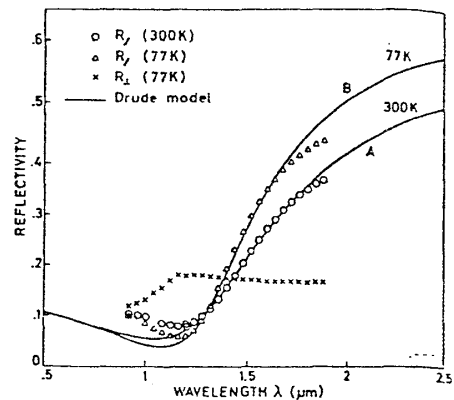


図 1.11  $\beta$ - $Na_{0.33}V_2O_5$  の近赤外反射率



KaplanとZylbersztejnは、近赤外領域で光反射の測定を行い図1.10と1.11に示すような結果を得た<sup>4)</sup>。光をb軸に垂直に入射し、b軸方向に偏光された場合の反射率 $R_{\parallel}$ 、及び垂直に偏光された場合 $R_{\perp}$ が示されている。注目すべき点として、 $R_{\parallel}$ に金属特有のプラズマエッジがみられることがあげられる。図1.10に示したような振る舞いは、TTF-TCNQ等にも見られる<sup>20)</sup>。図1.11は、プラズマエッジ近傍でDrudeモデルによるフィッティングを行ったもので、波長1.2~1.7 $\mu\text{m}$ の間で良く合っている。

#### 1.4.2 $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ における価数揺動

##### [1] 核磁気共鳴(NMR)

丸山達は、定常法NMRの測定を行い $^{23}\text{Na}$ 核のKnightシフトがなく、完全な1価の陽イオンになっていることを示した<sup>21)</sup>。従って、Naのs電子はVの3d軌道の一部に移り、そこで $\text{V}^{4+}$ と $\text{V}^{5+}$ の混合原子価状態が形成されていると考えられる。実際、ほとんどKnightシフトのない $^{51}\text{V}$ 核の信号と負のシフトを持った信号が観測された。

この結果を図1.12に示す。両者の強度比は、外部磁場がb軸に平行である時、図1.12に挿入してあるように1対2である。このことは、全てのVイオンが4価にはなり得ないことを示している。仮に、負のシフトを持った信号が $\text{V}^{4+}$ に対応するとすれば、前の強度比は5対1( $x=0.33$ の時 $\text{V}^{5+}$ は1.67個、 $\text{V}^{4+}$ は0.33個)になるはずであるが、実験では逆に1対2である。これはGoodenoughが指摘している $\text{V}^{4+}$ にはなり得ない $\text{V}_2$ 位置の信号と、 $\text{V}^{4+}$ になり得る $\text{V}_1$ と $\text{V}_3$ 位置の信号に対応するものである。すなわち、負のシフトを持った信号は、 $\text{V}^{4+}$ と $\text{V}^{5+}$ がNMR観測時間よりも十分に速い時間で揺らいで共鳴線の尖鋭化を起こしたものと解釈される。

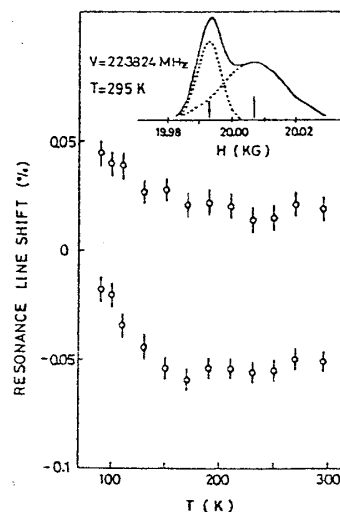


図1.12  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ のb軸方向の $^{51}\text{V}$ 核のKnightシフトの温度変化

このVの価数揺動の動力学的面をみる為に、恵良田達はパルス法NMRの測定を行い、 $^{23}\text{Na}$ 核のスピン-格子緩和時間を求めた<sup>22)</sup>。図1.13がその結果である。彼らは $\text{V}^{4+}$ になり得る $\text{V}_1$ と $\text{V}_3$ 位置からの双極子磁場が $^{23}\text{Na}$ 核の緩和の原因であると考えて、 $\text{V}_1$ と $\text{V}_3$ の価数揺動時間と電子の存在確率という4個のパラメーターを用いて検討した結果、77Kにおける $\text{V}_1$ と $\text{V}_3$ の揺動時間を、それぞれ $10^{-12}\text{s}$ と $10^{-10}\sim 10^{-11}\text{s}$ 程度と評価した。但し、ほとんどの電子が $\text{V}_1$ に存在し、それらの全てが双極子磁場を作っていると仮定している。

##### [2] 電子常磁性共鳴(EPR)

Friederich 達は、マイクロ波が  $b$  軸と垂直になるような配置で X バンド周波数における EPR の測定を行った。<sup>23,24)</sup> 得られた共鳴線は  $V^{4+}$  からのもので、その形は Lorentz 型であった。これは、電子の運動による共鳴線の尖鋭化が起きていることを示している。ある結晶方向における線幅と  $g$  値の温度変化を図 1.14 に示す。約 150 K 以下の温度で、どちらも急激に変化している。次にスピン磁化率の温度変化を図 1.15 に示す。150 K より高温では Curie-Weiss 則に合っており、この時の Curie 定数は、Na 濃度から期待される値に大体一致している。これは Na の  $s$  電子が全て V の  $3d$  軌道に移って

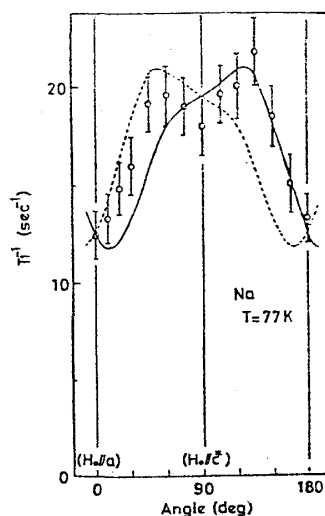


図 1.13  $\beta$ - $Na_{0.33}V_2O_5$  の  $^{23}Na$  核のスピン-格子緩和時間の異方性

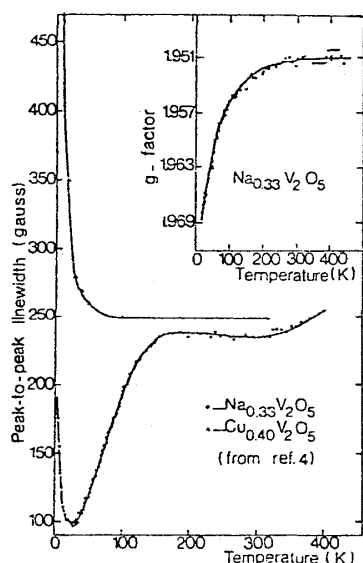


図 1.14  $\beta$ - $Na_{0.33}V_2O_5$  の EPR 吸収微分曲線のピーク間幅と  $g$  値の温度変化

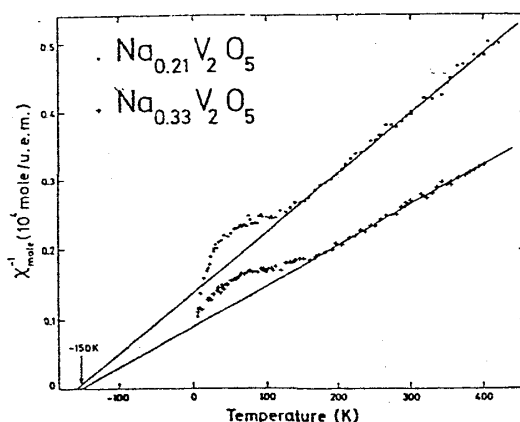


図 1.15  $\beta$ - $Na_xV_2O_5$  ( $x = 0.21, 0.33$ ) のスピン磁化率の温度変化

いるとした NMR の結果と対応している。

その後、高橋達はより詳細な実験を行い、77 K における  $g$  値と線幅の異方性を解析した。<sup>25)</sup>  $g$  値の主値は、 $g_X = 1.930$ ,  $g_Y = 1.969$ ,  $g_Z = 1.983$  と決定された。ここに  $Z$  軸は  $b$  軸に対応し、 $X$  と  $Y$  軸は  $(a, c)$  面内にある。 $X$  軸と  $a$  軸とのなす角度は約  $70^\circ$  である。この主軸は  $V_1$  を囲む酸素が作る八面体と一致しており、ほとんどの電子が  $V_1$  位置に存在することを表わしている。 $V_1$  の周囲をとりまく結晶場から、 $d$  軌道は  $d\epsilon$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) と  $dr$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{3z^2-r^2}$ ) に分裂している。彼らは、スピン-軌道結合の摂動論に従って  $g$  値を第 0 近似で解析した結果、 $V^{4+}$  の基近状態が  $d_{xy}$  軌道であることを示した。しかし、結晶構造上の要請から  $V_1$  の基底状態は  $d_{yz}$

軌道でなければならない。この矛盾を打開するために彼らは、  
「 $V_1$ は電子が来た時に八面体の中央に変位する」というモデル  
を提案した。こう考えれば、基底状態が  $d_{xy}$  軌道であって  
も構わない。このモデルは図 1.16 に示すとおり、 $V_1$ が互い  
に近づくという結果、いわゆる dimerization を導く。さら  
に、こうして生じるとされる電子対の運動を考慮に入れて、  
77Kにおける線幅の異方性を説明した。ここで、電子対が  
壊れる時間は約  $10^{-11}$ s である。

上記のモデルは、Chakraverty 達の提案したバイポーラロ  
ンと密接に関係づけられるように思える。しかし、両者の間  
には重大な相異点がある。すなわち、上記のモデルは磁氣的  
でありスピン数が  $S = 1$  であるのに対し、バイポーラロンは  
非磁氣的で  $S = 0$  である。

#### 1.4.3 $\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の構造相転移

##### [1] NMR

150K 付近で構造相転移の存在することが前述の丸山達に  
よる NMR の実験で明らかにされた。<sup>21)</sup> 図 1.17 は  $^{51}\text{V}$  核の四重  
極効果によるサテライトの温度変化である (○— $V_1$  と  $V_3$ ,  
△— $V_2$ )。高温側から存在する信号が 130K で消失し、低温  
側で存在する信号が 170K で出現する。このようにサテライ

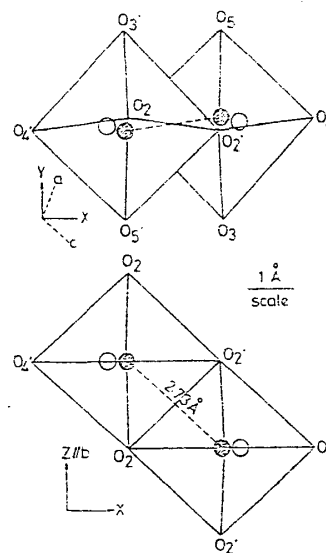


図 1.16  $V_1$ 位置における  $V^{4+}$ の変位の様子

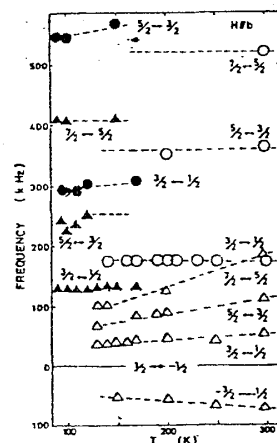


図 1.17  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の  $^{51}\text{V}$ 核の四重極効果によるサテライトの温度変化

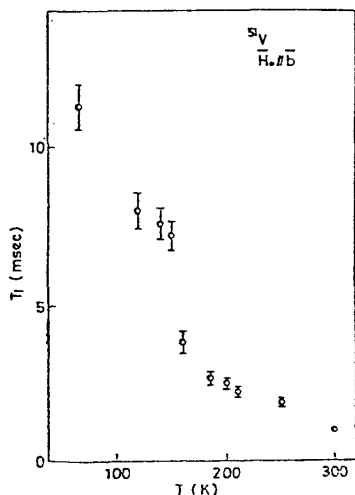


図 1.18  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の  $^{51}\text{V}$ 核の  
スピン-格子緩和時間の  
温度変化

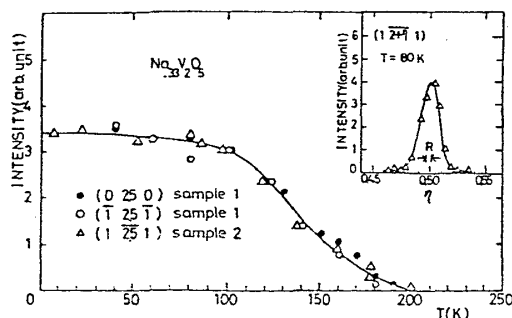


図 1.19  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の X線  
サテライト反射の強度  
の温度変化

擬一次元導体  $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  における「バイポーラロン」の微視的証拠とその伝導機構ト信号が変化するのは、結晶構造によって決まる<sup>51</sup>V核の電場勾配が変化する為で、結晶構造が変化していることを表わしている。彼らは2つの信号の共存温度領域が存在することから、この変化を一次構造相転移であると考えた。また図1.18は<sup>51</sup>V核のスピン-格子緩和時間の温度変化であるが、同じ温度領域で急激な変化が見られる<sup>22)</sup>

## [2] X線回折

金井達はX線回折の実験によって、図1.19に示すように200K以下の温度領域で、波数ベクトル(0, 0.5, 0)のサテライト反射を観測した<sup>26)</sup>これは、低温の超格子構造の周期が、室温におけるb軸方向の格子定数の2倍であることを意味する。彼らは、この変化を二次構造相転移と考えた。上に述べた構造相転移の原因として次のことが考えられよう。

- i) 一次元導体特有の Peierls 転移。
- ii) Na の運動凍結後の長距離秩序。
- iii) Chakraverty 達の提案したバイポーラロン ( $S = 0$ )、或いは高橋達の提案した  $V^{4+}$  対 ( $S = 1$ ) の長距離秩序。

1.4.1 節で述べたように、 $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の電気伝導は電子のホッピングによる可能性が強いため i) は否定される。また ii) のみが原因となっていることも、次に述べる実験事実から否定される。

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の他に、金井達は  $\beta\text{-Li}_{0.36}\text{V}_2\text{O}_5$  に対しても X 線回折の実験を行い、この物質においても超格子構造を観測した。ここで、Na と Li の原子散乱因子が大きく異なるにもかかわらず、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  と  $\beta\text{-Li}_{0.36}\text{V}_2\text{O}_5$  のサテライト強度はほぼ同じであった。これから、Na のみが構造相転移の原因となっているとは考えられない。しかし、Na のみが超格子構造を形成するのではなく、周囲の酸素を歪ませて、これが超格子構造を形成する可能性はある。さらに酸素原子の歪みが、V に影響を及ぼしていることも考えられる。

iii) は、バイポーラロン、或いは  $V^{4+}$  対の間の Coulomb 斥力を考慮に入れれば、当然期待されよう。

## 1.4.4 $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の金属-非金属転移

### [1] 電気的性質

Casalot と Hagenmuller は  $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  粉末体の電気伝導度を種々の Cu 濃度にわたって測定した<sup>27)</sup> この結果を図1.20に示す。Cu 濃度が高いものほど伝導度が高くなる傾向を示している。表1.1にCu濃度に対する活性化エネルギーの値がまとめられている。その後、Villeneuve 達は結晶 b 軸に平行な直流電気伝導度を測定し、図1.21に示すような結果を得た<sup>28)</sup> Cu 濃度が 0.54 の時の室温近くの温度変化では図1.21の挿入図に示されるように、約 200 K 付近に

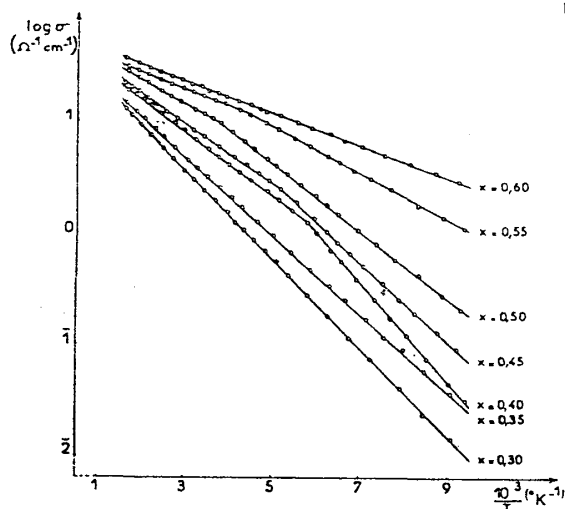


図 1.20  $\beta$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  粉末体の電気伝導度の温度変化

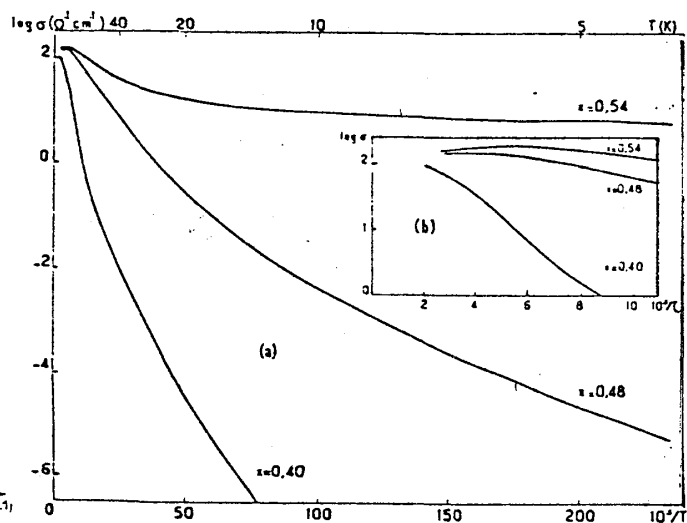


図 1.21  $\beta$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の b 軸方向の直流電気伝導度の温度変化

表 1.1  $\beta$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  粉末体の電気伝導度の活性化エネルギー

Compositions	$T_E$ (°K)	$E_{HT}$ (eV)	$\log \sigma (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ pour $T = 125^\circ\text{K}$	$E_{HT}$ (eV)	$\log \sigma (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ pour $T = 400^\circ\text{K}$
$\text{Cu}_{0.30}\text{V}_2\text{O}_5\beta$			2.56	$0.076 \pm 0.003$	0.75
$\text{Cu}_{0.35}\text{V}_2\text{O}_5\beta$	95		2.95	$0.068 \pm 0.003$	0.86
$\text{Cu}_{0.40}\text{V}_2\text{O}_5\beta$	175	$0.090 \pm 0.006$	1.10	$0.058 \pm 0.004$	1.04
$\text{Cu}_{0.45}\text{V}_2\text{O}_5\beta$	200	$0.070 \pm 0.005$	1.40	$0.050 \pm 0.003$	1.11
$\text{Cu}_{0.50}\text{V}_2\text{O}_5\beta$	275	$0.057 \pm 0.005$	1.73	$0.039 \pm 0.002$	1.26
$\text{Cu}_{0.55}\text{V}_2\text{O}_5\beta$	235	$0.039 \pm 0.003$	0.36	$0.030 \pm 0.002$	1.36
$\text{Cu}_{0.60}\text{V}_2\text{O}_5\beta$		$0.023 \pm 0.002$	0.65	$0.023 \pm 0.002$	1.42

幅広い極大が現れ、高温側では、温度の上昇に伴い抵抗が増加する金属的特性が見られる。すなわち、Cu 濃度が高い場合には、 $\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  とは異なって電子伝導帯が存在すると考えられる。一方、低温側では逆に、温度の低下とともに徐々に抵抗が増加する半導体的特性が現れる。このような緩やかな金属-非金属転移は、 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  でも観測されており<sup>29)</sup> 非常に興味深い。

尚、 $\beta$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の金属-非金属転移を示す他の証拠として、Villeneuve 達による熱電能のデータがある<sup>28)</sup>

## [2] 磁気的性質

図 1.22 は、Casalot と Hagenmuller による静磁化率の測定結果である<sup>27)</sup> 但し、Van Vleck の軌道常磁性項と内殻電子の反磁性項は除かれている。室温以上の温度領域では、全ての静磁化率が Curie-Weiss 則に合っている。この時の Curie 定数が表 1.2 にまとめられている。また Cu 濃度が高いものほど静磁化率の温度依存性が小さくなり、金属的になることが期待される。Sperlich 達は、 $\beta$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  単結晶に対して Q バンド周波数における EPR 測定を行った<sup>30)</sup> 得

擬一次元導体  $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  における「バイポーラロン」の微視的証拠とその伝導機構

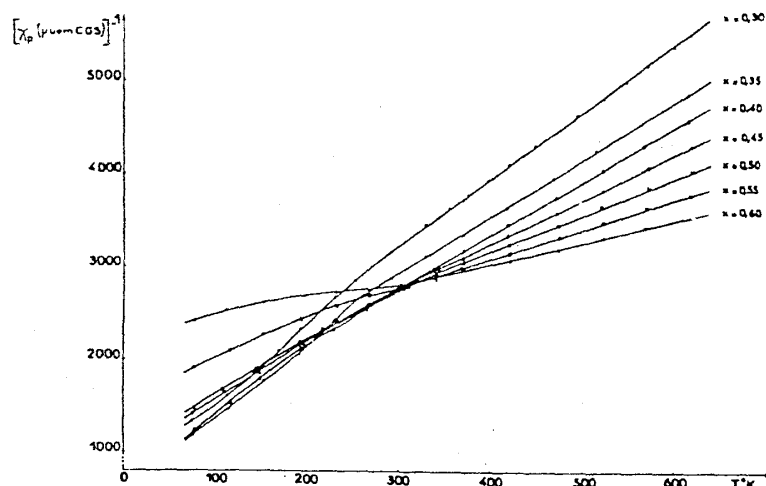


図 1.22  $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の静磁化率の温度変化

られた共鳴線形は図 1.23 に示すように、マイクロ波が結晶  $b$  軸と垂直になる配置では Lorentz 型であるのに対して、平行になる配置では非対称型 (Dyson 曲線) である。このことから、 $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  においても電気伝導の異方性と電子の運動が期待される。次に、 $b$  軸方向の共鳴線幅の温度変化を図 1.24 に示す。彼らは低温における線幅の広が

表 1.2  $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の Curie 定数と Weiss 温度

Compositions	$T_M$ (°K)	$C_m$	$C_{Vib}$	$P_m$ ( $\mu_B$ )	$\theta$ (°K)
$\text{Cu}_{0.30}\text{V}_2\text{O}_5\beta$	310	0.146	0.488	1.97	-175
$\text{Cu}_{0.35}\text{V}_2\text{O}_5\beta$	300	0.165	0.473	1.94	-195
$\text{Cu}_{0.40}\text{V}_2\text{O}_5\beta$	295	0.183	0.456	1.91	-220
$\text{Cu}_{0.45}\text{V}_2\text{O}_5\beta$	300	0.210	0.468	1.93	-290
$\text{Cu}_{0.50}\text{V}_2\text{O}_5\beta$	310	0.246	0.492	1.98	-380
$\text{Cu}_{0.55}\text{V}_2\text{O}_5\beta$	335	0.316	0.575	2.14	-580
$\text{Cu}_{0.60}\text{V}_2\text{O}_5\beta$	350	0.400	0.666	2.31	-800

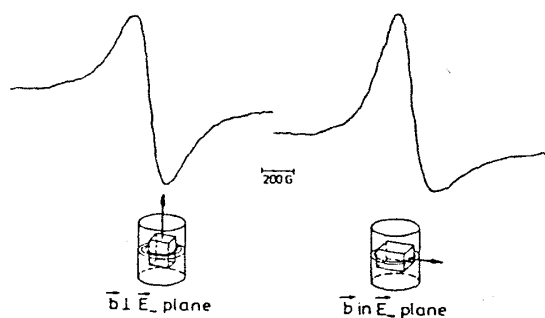


図 1.23  $\beta\text{-Cu}_{0.35}\text{V}_2\text{O}_5$  の EPR 吸収微分曲線

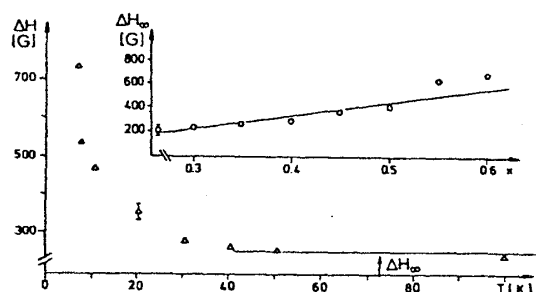


図 1.24  $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の EPR 線幅の温度変化 ( $x=0.4$ ) と Cu 濃度による変化

りから、電子のホッピング過程に必要な活性化エネルギーが約 10K であると評価している。この活性化エネルギーは電気伝導度に対応するものではなく、 $V_1$  と  $V_3$  位置の間の電子のホッピング過程に必要なエネルギーと考えられる。

### 1.5 本研究の目的

Chakraverty 達のバイポーラロンモデルは、 $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の低温比熱に  $\gamma T$  の項があることを説明する為に提案されたものだが、このモデルを考えなければならないという必然性はない。

実際、 $rT$ の項は単なるSchottky異常と考えてもよいのである。さらに彼らは、パイポーラロンの基底状態がスピン一重項であることを静磁化率の測定によって確かめようと試みたが、低温で磁化率の増大するCurie-Weiss項が共存する為に成功しなかった。

本研究の第一の目的は、NMR法とEPR法を用いてパイポーラロンの微視的証拠を得ることにある。NMR測定より得られる $^{51}\text{V}$ 核のKnightシフトは元来スピン磁化率に対応しており、この場合のように低温でスピン磁化率が小さくなり不純物等による効果が相対的に大きくなる時でも信頼できるデータが得られる。またEPR測定から得られるスピン磁化率と $g$ 値の温度変化を、NMRの結果と対応させながら解析を進める。

第2の目的は、電子スピン緩和を詳細に検討し価数揺動を起こしている電子の動力学的振る舞いについて情報を得ること、及び $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 系の一次元伝導機構を解明することにある。

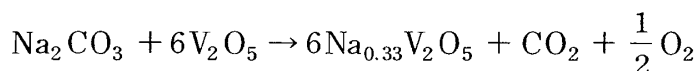
## 第2章 実 験

### 2.1 試料作製

NMRの測定に用いた $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ は、 $\text{M}_x = \text{Na}_{\sim 0.33}$ ,  $\text{Cu}_{0.31}$ ,  $\text{Cu}_{0.42}$ ,  $\text{Li}_{\sim 0.25}$ ,  $\text{Li}_{\sim 0.36}$ の5種類である。この中で前の3種類に対してはEPRの測定も行った。これらの試料はBridgman法によって石英管の中で作製された。

#### [1] $\beta\text{-Na}_{\sim 0.33}\text{V}_2\text{O}_5$

純度99.9%の $\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{Na}_2\text{CO}_3$ をモル比6対1で混合した粉末体を、大気中750℃で約1時間加熱し、平均7℃/cmの温度勾配を持つ電気炉から約5.2cm/hourの速さで引き上げた。この時の反応式は



である。得られた単結晶は、平均的な大きさが $0.5 \times 10 \times 0.1 \text{ mm}^3$ である針状結晶で、NMR測定には小さすぎる為、結晶軸を揃えて貼り合わせ測定に耐え得るものを作製した。

$\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ では(a, b)面が劈開面となっている為、a軸とb軸を揃えることはできたが、2軸だけだったので、作製した材料はC\*軸(a, b軸に直交する軸と定義する)に関して180°回転する2つの方向を持つ結晶の集まりになった。尚、EPR測定に用いた試料の大きさは $1 \times 2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ 程度である。

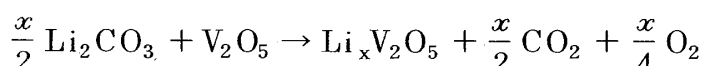
#### [2] $\beta\text{-Cu}_{0.31}\text{V}_2\text{O}_5$ , $\beta\text{-Cu}_{0.42}\text{V}_2\text{O}_5$

純度99.9%の $\text{V}_2\text{O}_5$ と純度99.99%のCuをモル比3対1, 5対2で混合した粉末体を石英管に真空封入( $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ Torr}$ )した後、[1]と同様の方法で作製した。得られた単結晶は $\beta\text{-}$

擬一次元導体  $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  における「バイポーラロン」の微視的証拠とその伝導機構  
 $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  ほど大きくなく、また b 軸以外の軸が不揃いであった為に NMR 測定には b 軸のみ揃えて貼り合わせたものを用いた。

[3]  $\beta\text{-Li}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\beta\text{-Li}_{0.36}\text{V}_2\text{O}_5$

純度 99.9% の  $\text{V}_2\text{O}_5$  と  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  をモル比 2 対  $x$  の割合で混合した粉末体より次の反応式に従って作製した。



この試料は、[1] の条件よりもかなり急冷した場合にのみ得られた。このことは、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の相図で  $\beta$  相が 300 K 以上でのみ安定とされていることと矛盾しない<sup>31)</sup> 尚、以上の 5 種類の試料組成比は、筑波大学分析センターに依頼し決定されたものである。分析方法はプラズマ発光分析である。

## 2.2 NMR 法

### 2.2.1 装 置

$\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  における金属元素 M, 及び  $^{51}\text{V}$

の NMR は連続波を用いる方法で行った。

使用した装置は Varian 社製 WIDE LINE NMR SYSTEM (表 2.1) である。

図 2.1 に NMR スペクトロメーターのブロック図を示す。高周波発振器から発生する高周波 (3–35 MHz) が減衰器を通り送信コイルに送られて、そこで振動磁場 (最

表 2.1

VARIAN WIDE LINE NMR SYSTEM			
Magnet	V7400		
Pole piece diameter	6	inch	
Pole piece gap	1.764	inch	
Maximum field	24.4	kG	
Homogeneity of field	70	mG/cm <sup>3</sup>	
Power supply	E-7900		
Spectrometer	WL-15		
RF unit	WL-210		
RF probe	WL-230		

大振幅 2 G) を作る。一方、低周波発振器より任意の大きさに増幅された低周波数 (35 Hz) が磁場変調コイルに送られて、掃引される静磁場には周波数 35 Hz で振動する変調磁場が加わる。共鳴条件  $\omega = \gamma H$  が満たされると試料中の核スピン系は共鳴を起こす。共鳴信号の検出には核誘導法を用いている。この方法では送信、受信コイルが幾何学的に完全に直交しているので、受信コイルは送信コイルからの出力を拾うことなく核磁気誘導信号のみ検出することができる。受信コイルにより拾われたこの信号は高周波増幅され高周波が検波された後、ロックイン検出器に送られる。そこでは狭域帯低周波増幅された後、位相敏感検波が行われ吸収、或いは分散曲線の 1 次微分が得られる。終段は、濾波回路で時定数に応じて雑音が平均化される。ロックイン検出器からの出力は  $S/N$  を大きくする為にデジタル積算器によって積算される。十分な  $S/N$  を確保した後、X-Y レコーダーに出力する。



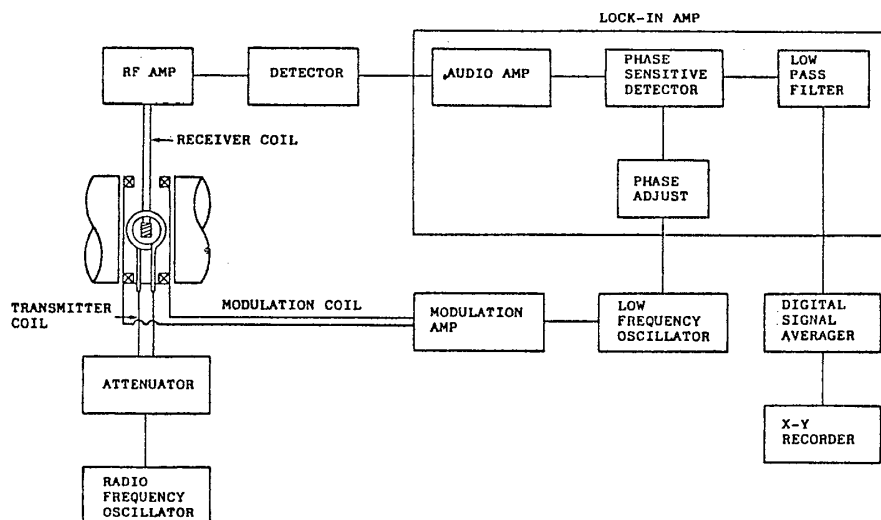


図 2.1 NMRスペクトロメーターのブロック図

### 2.2.2 磁場校正

磁場校正には、 $\text{NaVO}_3$ 水溶液中の $^{23}\text{Na}$ 核( $\text{Na}^+$ )と $^{51}\text{V}$ 核( $\text{V}^{5+}$ ),  $\text{LiCl}$ 粉末体中の $^{63}\text{Cu}$ 核( $\text{Cu}^+$ )の共鳴線を適宜使用した。これらの信号を基準にして、 $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ における金属元素Mと $^{51}\text{V}$ 核の共鳴線シフトを決定した。磁場校正は測定前と測定終了後の合わせて2回行い、磁場の変動の有無をみた。

### 2.2.3 温度制御

試料の温度制御は $\text{N}_2$ ガスのガスフロー法により行った(図2.2)。制御できる温度領域は90K

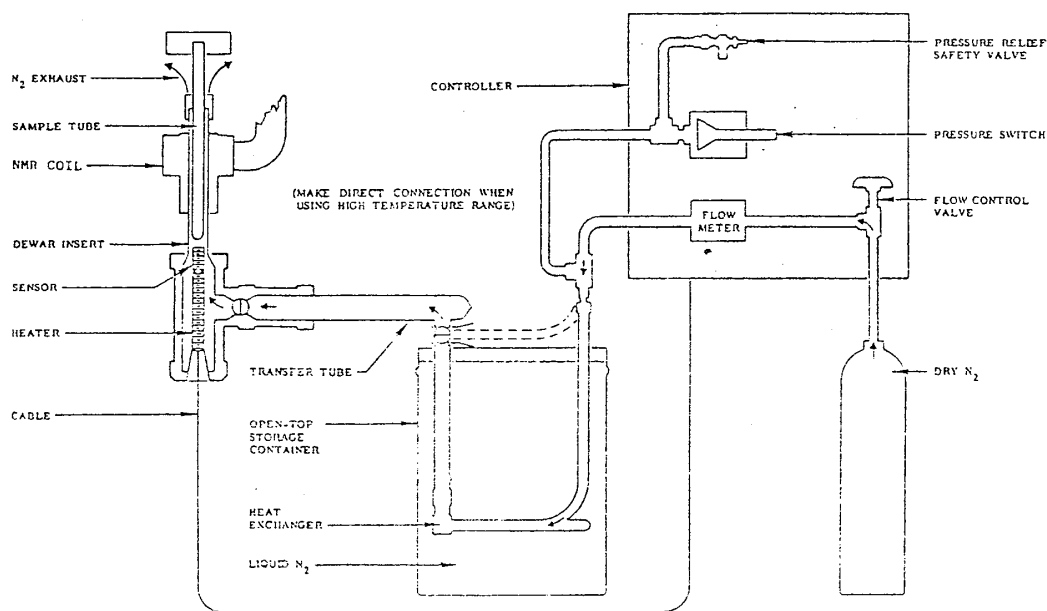


図 2.2 NMRにおけるガスフロー法

擬一次元導体  $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  における「バイポーラロン」の微視的証拠とその伝導機構から 370 K までである。試料近傍の Pt 抵抗センサーが温度をモニターし、 $\pm 1$  K の精度で制御している。他に液体窒素用の小型ガラス製 dewar を用いて 77 K における測定を行った。

## 2.3 EPR 法

### 2.3.1 装置

EPR 吸収微分曲線は X バンド周波数で得られた。使用した装置は JEOL 社製 JES 型電子スピン共鳴装置 (表 2.2) である。

図 2.3 に EPR スペクトロメーターのブロック図を示す。ガン発振器で発振されたマイクロ波は単向管を通った後、方向性結合器により reference 系と信号系に分かれる。信号系は回転型減衰器で

表 2.2

JEOL EPR SPECTROMETER

Magnet & Power supply	JM-301
Pole piece diameter	300 m/m
Pole piece gap	6 m/m
Maximum field	10 kG
Homogeneity of field	30 mG/cm <sup>3</sup>
Microwave unit	JES-SCXA
Cavity resonator	JES-UCX-2
Goniometer	JES-UCR-2

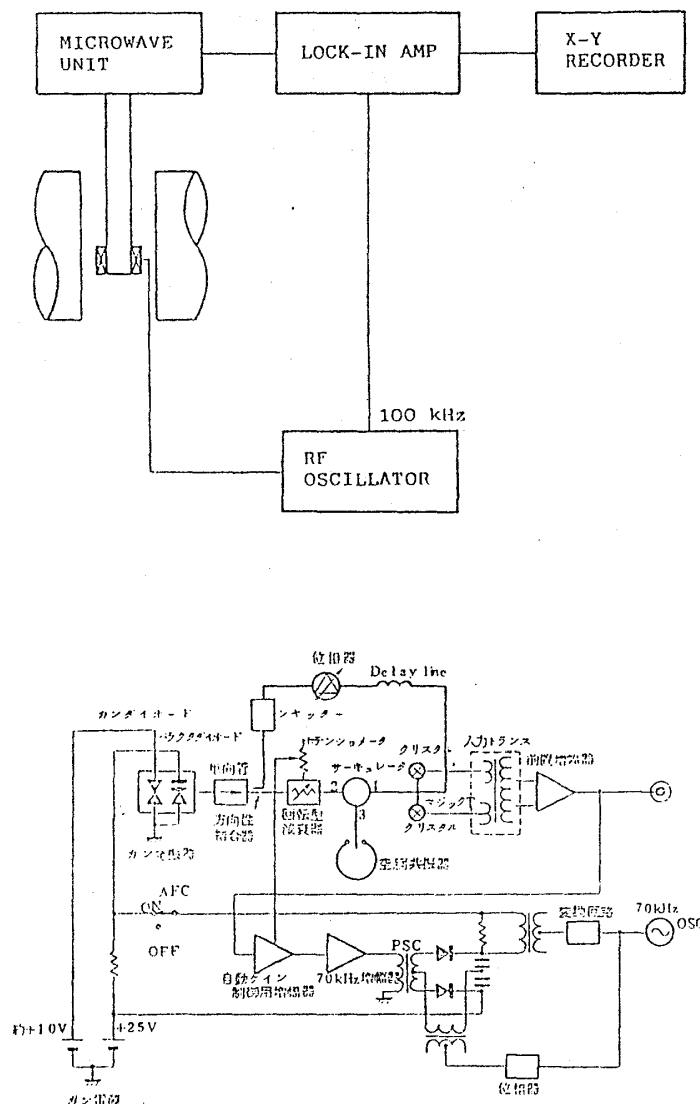


図 2.3 EPR スペクトロメーターのブロック図

小野田雅重

必要なパワーに減衰させられ、サーキュレータを通り  $TE_{011}$  円筒空洞共振器に入る。EPR が励起されマイクロ波が反射されて、マジック T とクリスタルマウントからなるバランスミキサーに入り検波され、前置増幅器により増幅される。reference 系は位相器によって信号系と同一位相に調整され、delay line を通り検波ダイオードに最適バイアスパワーを供給する。

一方、高周波発振器により掃引される静磁場に変調磁場 (100 kHz) が加わり、共鳴条件が満たされると、100 kHz の変調を持ったバランスのずれがロックイン増幅される。以降は、NMR 法と同様である。

### 2.3.2 磁場校正

空洞共振器内に常時 MgO (Mn) を挿入し、試料の信号と同時に、超微細相互作用により 6 本に分かれた  $Mn^{2+}$  の信号も測定し、これをもとに磁場校正を行った。

### 2.3.3 温度制御

試料の温度制御は  $^4He$  と  $N_2$  ガスのガスフロー法により行った (図 2.4)。測定温度領域は 19 K から 310 K 付近までである。試料の温度は試料の上部 3.5 cm のところにある熱電対 (Au(Fe) - クロメル) によってモニターしている。尚、測定温度は  $\pm 0.5 K$  の精度になるように注意した。他に液体窒素用の小型ガラス製 dewar を用いて 77 K における測定を行った。

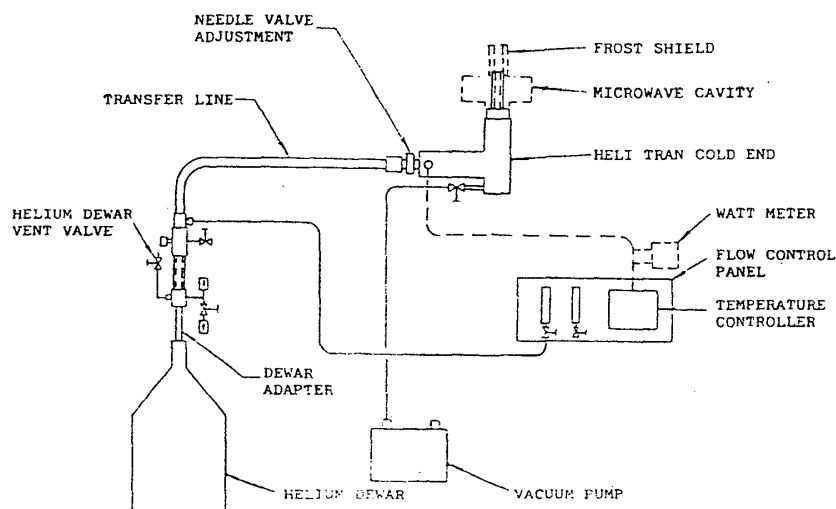


図 2.4 EPR におけるガスフロー法

## 第 3 章 実験結果

### 3.1 NMR 結果

#### 3.1.1 $\beta-Na_xV_2O_5$ の $^{51}V$ NMR

2 本の  $^{51}V$  核の中心共鳴線が観測された。丸山達が報告しているように、外部磁場の方向が結晶 b 軸に平行な場合、幅の狭い共鳴線 (A) のシフトはほとんど 0 であり、幅の広い方 (B) は

負のシフトを持っていた。

一般に共鳴線シフト( $\frac{\Delta\nu}{\nu_L}$ )は, Larmor 周波数( $\nu_L$ )によらない Knight シフトの項( $K$ )と,  $\nu_L^{-2}$  に比例する 2 次の核四重極効果によるシフト( $\frac{f}{\nu_L^2}$ )の和で表わされる。

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_L} = K + \frac{f}{\nu_L^2} \quad (2)$$

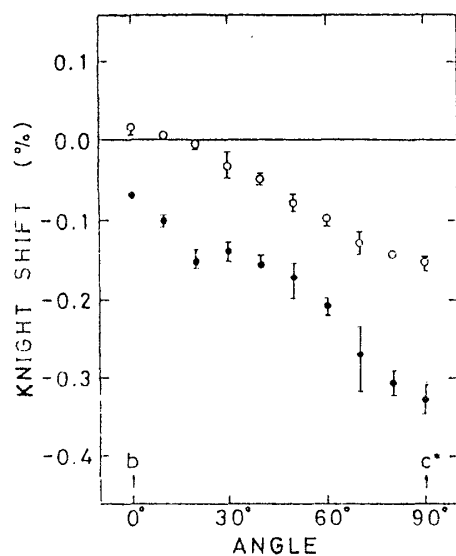


図 3.1 2組の $^{51}\text{V}$ 核の Knight シフトの異方性

従って, 2本の共鳴線の周波数依存性を測定すれば  $K$  と  $f$  を分離することができる。そこで我々は, 10 MHz から 20 MHz までの周波数領域で 2本の共鳴線シフトを測定した。その結果, 共鳴線  $A$  では, 2 次の核四重極効果が無視し得るほど小さいのに対して, 共鳴線  $B$  では, その効果はかなりあることがわかった。この方法で得られた 290 K における 2組の Knight シフト, 及び共鳴線  $B$  の 77 (○), 290 (●) における  $f$  の ( $b$ ,  $c^*$ ) 面内の異方性を, それぞれ図 3.1 と 3.2 に示す。次に, 構造相転移温度上下で 2 次の核四重極効果によるシフトを補正することによって得られた, 共鳴線  $B$  の Knight シフトの温度変化を図 3.3 に示す。構造相転移温度以下で Knight シフトが急激に増加する, すなわち, 磁化率が急激に減少する傾向が見られる。

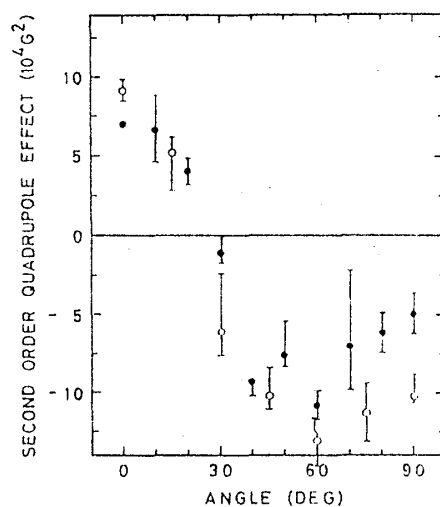


図 3.2  $^{51}\text{V}$  共鳴線  $B$  の核四重極効果の異方性

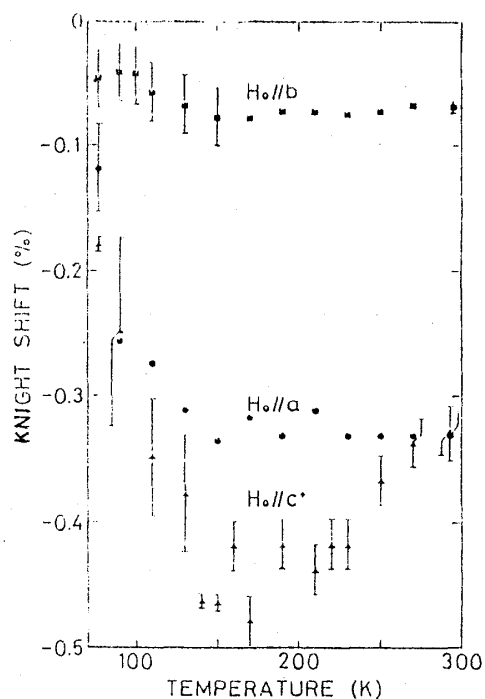


図 3.3  $^{51}\text{V}$  共鳴線  $B$  の Knight シフトの温度変化

3.1.2  $\beta$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の  $^{51}\text{V}$  NMR[1]  $\beta$ - $\text{Cu}_{0.42}\text{V}_2\text{O}_5$ 

外部磁場の方向が  $b$  軸に平行な場合  $\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  とは異なり  $^{51}\text{V}$  核の中心共鳴線は 1 本であった。しかし、測定温度が 190 K の時、中心共鳴線は 3 本に分離した。これらは、低磁場側にシフトする共鳴線 ( $A$ )、ほとんどシフトが 0 で  $\text{V}^{5+}$  と考えられる共鳴線 ( $B$ )、及び高磁場側にシフトする共鳴線 ( $C$ ) に分けられる。

これらの共鳴線シフトの周波数依存性を見る為に、我々は  $\nu_L = 10 \text{ MHz}$  と  $22 \text{ MHz}$  で測定を行った。その結果、298 K では (1) の  $f$  の値が  $0.06 (\text{MHz})^2$  であったのに対し、90 K では  $f_A = 0.19$ ,  $f_B \sim 0$ ,  $f_C = 0.09 (\text{MHz})^2$  と変化した。このことから、 $\beta$ - $\text{Cu}_{0.42}\text{V}_2\text{O}_5$  では 190 K 付近で構造相転移が起こると考えられる。図 3.4 は構造相転移温度上下で 2 次の核四重極効果によるシフトを補正することによって得られた、各共鳴線の Knight シフトの温度変化である。

[2]  $\beta$ - $\text{Cu}_{0.31}\text{V}_2\text{O}_5$ 

外部磁場の方向が  $b$  軸に平行な場合、3 本の  $^{51}\text{V}$  核の中心共鳴線が観測された。この中の 1 本は低磁場側に大きくシフトしており、 $M = \text{Na}$  や  $\text{Li}$  では見られなかったものである。しかし、この共鳴線の強度は他の共鳴線と比較して 10 分の 1 以下であるので、ここでは触れない。他の 2 本の共鳴線の Knight シフトの温度変化を図 3.5 に示す。200 K 付近で異常が見られ、別の共鳴線が現れる。

3.1.3  $\beta$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の  $^{51}\text{V}$  と  $^7\text{Li}$  NMR[1]  $\beta$ - $\text{Li}_{0.36}\text{V}_2\text{O}_5$  の  $^{51}\text{V}$  NMR

$\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  と同様に 2 本の  $^{51}\text{V}$  核の中心共鳴線 ( $A$ ,  $B$ ) が観測された。その中で高磁場側へ

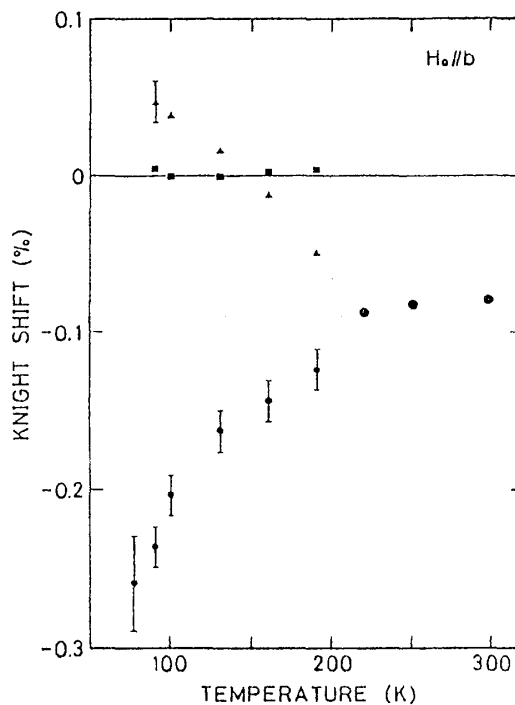


図 3.4  $^{51}\text{V}$  核の Knight シフトの温度変化

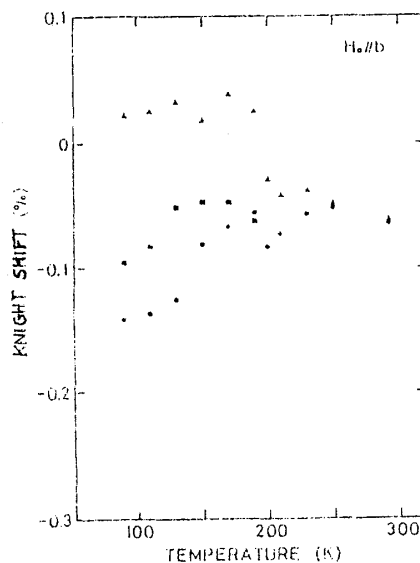


図 3.5  $^{51}\text{V}$  核の Knight シフトの温度変化

擬一次元導体  $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  における「バイポーロン」の術視的証拠とその伝導機構  
大きくシフトしている共鳴線  $B$  の核四重極効果を見る測定を行った。

図 3.6 は 77, 291 K における  $f$  の  $(b, c^*)$  面内の異方性で、共鳴線  $B$  の核四重極パラメーターが大きく異なり、構造相転移がこの温度領域内で起こっていることがわかる。また図 3.7 は室温における共鳴線  $A$  (▲) と  $B$  (●) の核四重極効果によるサテライトの  $(b, c^*)$  面内の異方性である。

次に、共鳴線  $B$  の Knight シフトの異方性と温度変化を図 3.8 と 3.9 に示す。 $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  と同様に Knight シフトの極小現象が見られる。

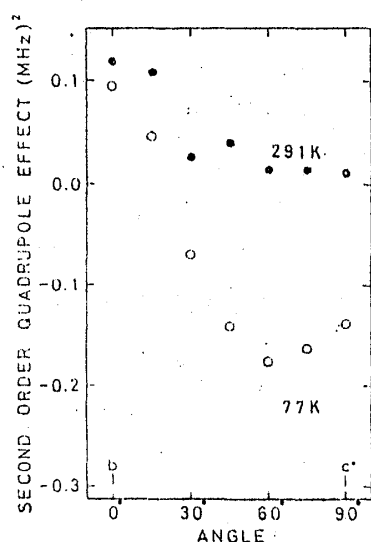


図 3.6  $^{51}\text{V}$  共鳴線  $B$  の核四重極効果の異方性

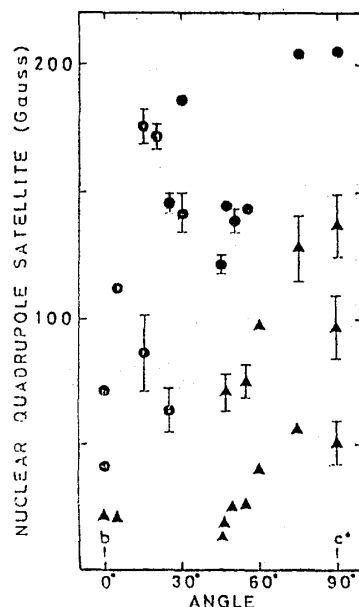


図 3.7 2組の  $^{51}\text{V}$  核の四重極効果によるサテライトの異方性

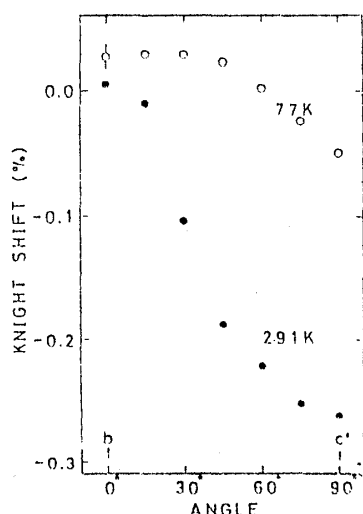


図 3.8  $^{51}\text{V}$  共鳴線  $B$  の Knight シフトの異方性

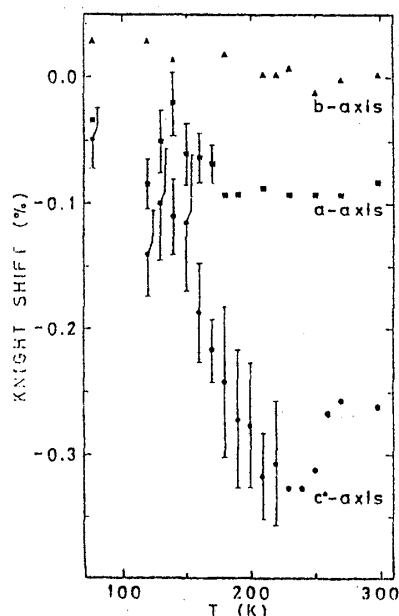


図 3.9  $^{51}\text{V}$  共鳴線  $B$  の Knight シフトの温度変化

[2]  $\beta$ -Li<sub>0.36</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と  $\beta$ -Li<sub>0.25</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の  $^7\text{Li}$  NMR

いずれの試料でも,  $^7\text{Li}$  核の Knight シフトはほぼ 0 であった。このことは,  $2s$  電子が Li の上にいず V 側に移り, Li が 1 価の陽イオン  $\text{Li}^+$  になっていることを示している。

次に,  $^7\text{Li}$  核の共鳴線幅の温度変化を図 3.10 に示す (○- $x=0.36$ , ●- $x=0.25$ )。室温付近では,  $\text{Li}^+$  は運動しており, 共鳴線の尖鋭化を起こしている。また Li 濃度の違いによって,  $\text{Li}^+$  の運動が止まり始める温度が異なる。

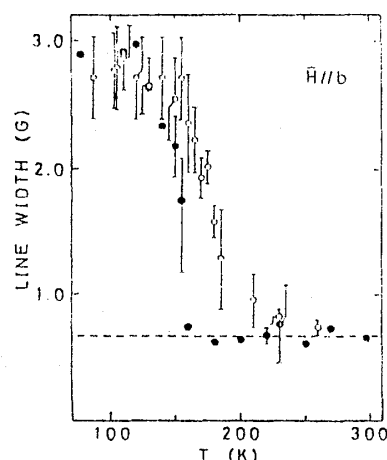


図 3.10  $^7\text{Li}$  NMR 吸収微分曲線のピーク間幅の温度変化

### 3.2 EPR 結果

#### 3.2.1 $\beta$ -Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の $\text{V}^{4+}$

X バンド周波数で観測された共鳴線形は, 線幅の約 5 倍にわたる磁場範囲では Lorentz 型であった。但し, 振動磁場が  $b$  軸 (一次元伝導方向) に平行でない場合, 120 K 以上の温度領域で分散曲線が混合する為に生じる非対称な共鳴線 (Dyson 曲線) が観測された。

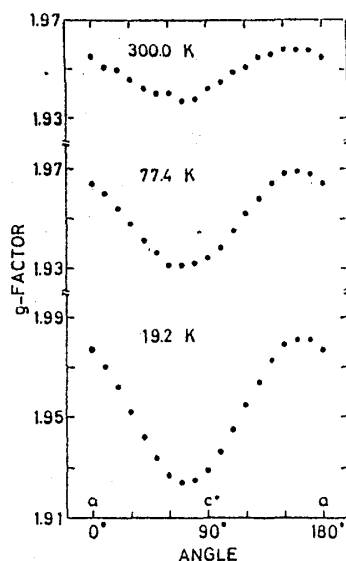


図 3.11 スピン磁化率の温度変化

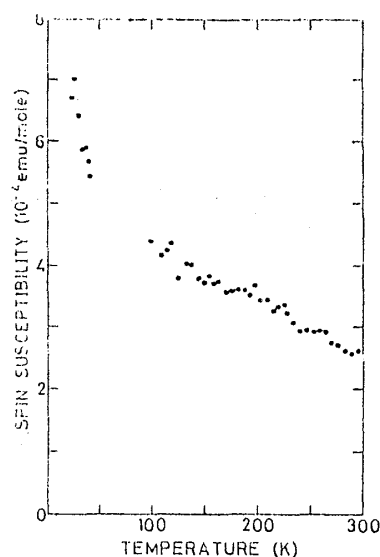


図 3.12  $g$  値の異方性

図 3.11 にスピン磁化率の温度変化を示す。ここで, その値は Friederich 達が報告しているものと実験誤差の範囲内で一致している。その他に彼らは, ある結晶方向における  $g$  値と線幅の温度変化を測定しているが, 我々はより詳細な情報を得る為に, それらの異方性も測定した。  $T = 19.2, 77.4, 300.0\text{K}$  における  $g$  値の ( $a, c$ ) 面内の異方性

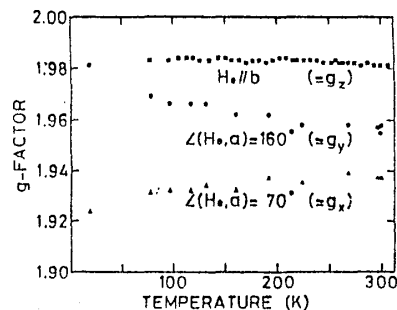


図 3.13  $g$  値の温度変化

擬一次元導体  $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  における「バイポーラロン」の微視的証拠とその伝導機構を図 3.12 に、及び主軸位置近傍の温度変化を図 3.13 に示す。ここに主軸 Z は b 軸に対応し、X と Y 軸は (a, c) 面内にあり、X 軸と a 軸のなす角度は約  $70^\circ$  である。 $g$  値の主軸の 1 つが b 軸に対応することは、結晶構造から見て明らかである。次に、 $T = 19.2, 77.4, 300.0\text{K}$  における吸収微分曲線のピーク間幅の (a, c) 面内の異方性を図 3.14 に示す。この異方性は、 $180^\circ$  の周期を持つ sinusoid 曲線で表わされる。また図 3.15 はピーク間線幅の b 軸方向と (a, c) 面内の主値の温度変化を表わす。構造相転移温度以下で線幅が急激に減少する傾向が見られる。

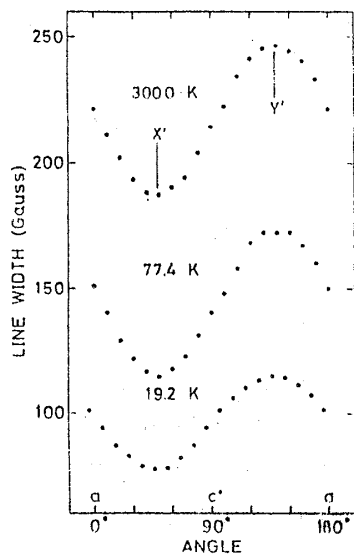


図 3.14 EPR 吸収微分曲線のピーク間幅の異方性

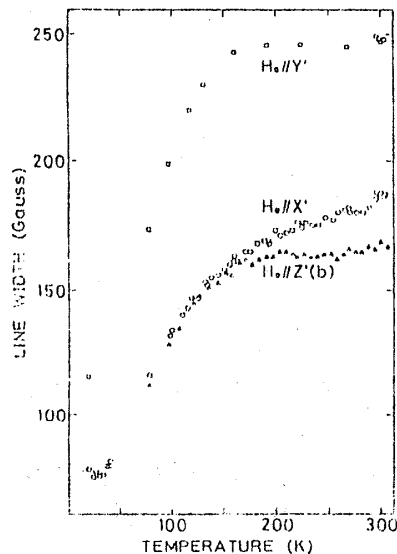


図 3.15 EPR 吸収微分曲線のピーク間幅の温度変化

### 3.2.2 $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の $\text{V}^{4+}$

X バンド周波数で観測された共鳴線形は、Cu 濃度が 0.31 の場合は線幅の約 5 倍、Cu 濃度が 0.42 の場合は約 8 倍にわたる磁場範囲で Lorentz 型であった。但し、振動磁場は b 軸に平行である。

図 3.16 はスピン磁化率の温度変化を示したもので、Curie-Weiss 則的に振る舞うことがわかる。吸収微分曲線のピーク間幅の異方性は、77K から室温までの温度領域では  $180^\circ$  の周期を持つ sinusoid 曲線で表わされる。ここでは、Cu 濃度が 0.42 の  $T = 77.4, 149.8, 226.0\text{K}$  におけるピーク間線幅の (a, c) 面内の異方性を、 $g$  値とともに図 3.17 に示す。また図 3.18 はピーク間線幅の (a, c) 面における主値の温度変化であるが、その傾向は  $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  と

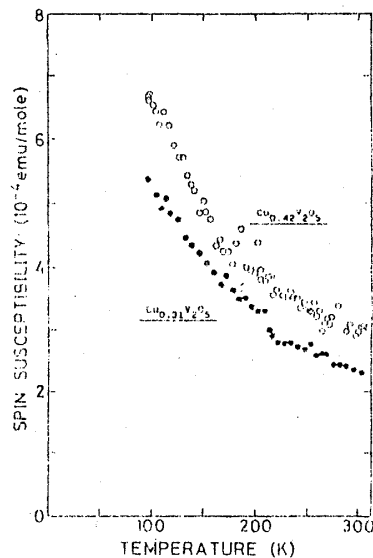


図 3.16 スピン磁化率の温度変化



異なって、154K付近で極小値を持ち、それ以下では温度の低下とともに線幅は徐々に広がる。

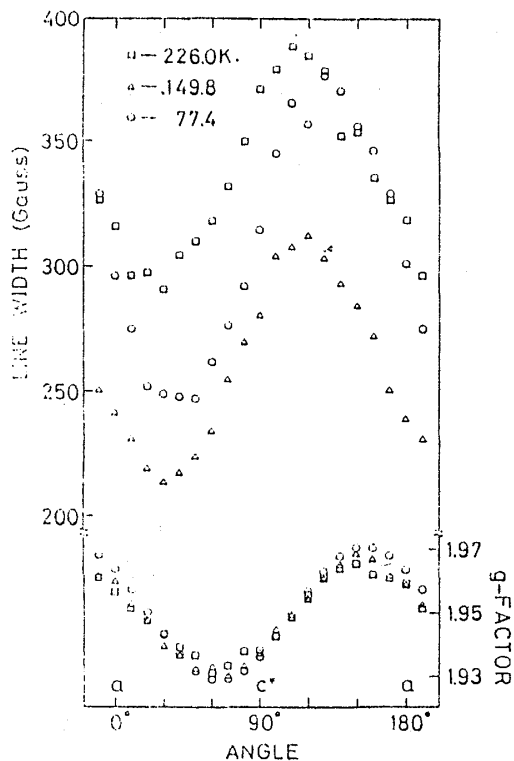


図 3.17 EPR吸収微分曲線のピーク間幅と  $g$  値の異方性

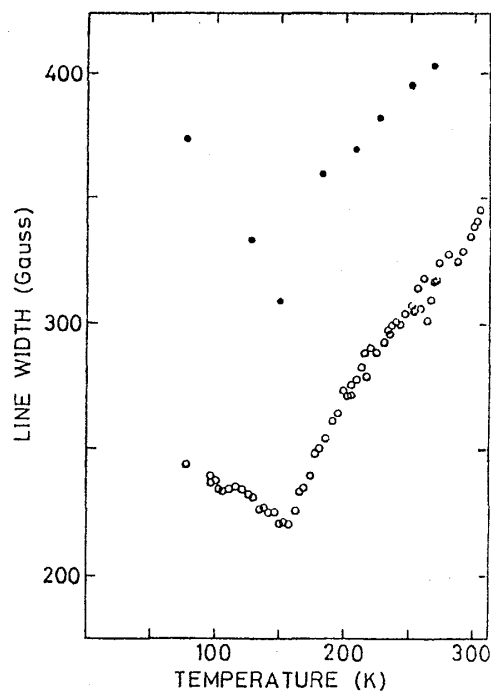


図 3.18 EPR吸収微分曲線のピーク間幅の温度変化

## 第4章 検 討

### 4.1 $\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$

#### 4.1.1 $^{51}\text{V}$ 核の四重極相互作用<sup>32,33)</sup>

2 次の核四重極効果を見捨て、且つ Knight シフトの小さい共鳴線  $A$  は  $\text{V}^{5+}$  の信号に対応すると考えられる。Goodenough による電子構造論に従えば、<sup>34)</sup> この信号は  $\text{V}_2$  位置からの寄与である。

一方、四重極効果を見捨て得ない負の Knight シフトをもつ共鳴線  $B$  は、 $\text{V}^{4+}$  と  $\text{V}^{5+}$  の混合原子価状態にあり、且つそこで価数揺動を起こしていると期待される  $^{51}\text{V}$  核の信号に対応すると考えられる。従って、共鳴線  $B$  に対応する  $\text{V}$  の位置を推定し、その電子状態を解明することが、 $\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の物性を知る上で最も重要になる。

共鳴線シフトにおける二次の核四重極相互作用の具体的表現を次に示す。<sup>35)</sup>

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_L} = K - \frac{\nu_Q^2}{6\nu_L^2} \left[ I(I+1) - \frac{3}{4} \right] [A(\phi)\mu^4 + B(\phi)\mu^2 + C(\phi)] \quad (1)$$

但し、

$$\mu = \cos \theta, \quad \nu_Q = \frac{3e^2 g Q}{2I(2I-1)\hbar},$$

$$A(\phi) = -\frac{27}{8} + \frac{9}{4} \eta \cos 2\phi - \frac{3}{8} \eta^2 \cos^2 2\phi,$$

$$B(\phi) = \frac{30}{8} - \frac{1}{2} \eta^2 - 2\eta \cos 2\phi + \frac{3}{4} \eta^2 \cos^2 2\phi,$$

$$C(\phi) = -\frac{3}{8} + \frac{1}{3} \eta^2 - \frac{1}{4} \eta \cos 2\phi - \frac{3}{8} \eta^2 \cos^2 2\phi$$

である。(1)で、 $I$ は $^{51}\text{V}$ 核のスピン数 $\frac{7}{2}$ 、 $\nu_Q$ は四重極周波数、 $\eta$ は電場勾配の非対称パラメーター、 $(\theta, \phi)$ は、それぞれ図4.1に示すような電場勾配テンソルの主軸と外部磁場のなす天頂角、方位角である。

結晶構造から見て、 $^{51}\text{V}$ 核における電場勾配テンソルの主軸の1つは $b$ 軸に一致していると考えられる。この時、 $\frac{\Delta\nu}{\nu_L}$ 対 $\frac{1}{\nu_L^2}$ のプロットから得られた $f$ の $c^*$ 軸方向の値(図3.2)が負になることを説明する為には、電場勾配テンソルの中で最大である主軸( $Z$ 軸)は $(a, c)$ 面内に存在しなければならないことがわかった。 $(a, c)$ 面内における $Z$ 軸の位置を決定する為、(1)を次のように書き直す。

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_L} = K - \frac{\nu_Q^2}{6\nu_L^2} [I(I+1) - \frac{3}{4}]$$

$$[D(\Omega)\xi^2 + E(\Omega)\xi + F(\Omega)] \quad (2)$$

但し

$$\xi = \cos 2\psi,$$

$$D(\Omega) = -\frac{3}{8} \eta^2 + \frac{3}{8} (\eta + 3) \eta \cos^2 \Omega - \frac{3}{32} (\eta + 3)^2 \cos^4 \Omega,$$

$$E(\Omega) = -\frac{1}{4} \eta - \frac{1}{8} (\eta + 3)(\eta + 5) \cos^2 \Omega + \frac{3}{16} (\eta + 3)^2 \cos^4 \Omega,$$

$$F(\Omega) = -\frac{3}{8} + \frac{1}{3} \eta^2 - \frac{1}{8} (\eta + 3)(2\eta - 5) \cos^2 \Omega - \frac{3}{32} (\eta + 3)^2 \cos^4 \Omega$$

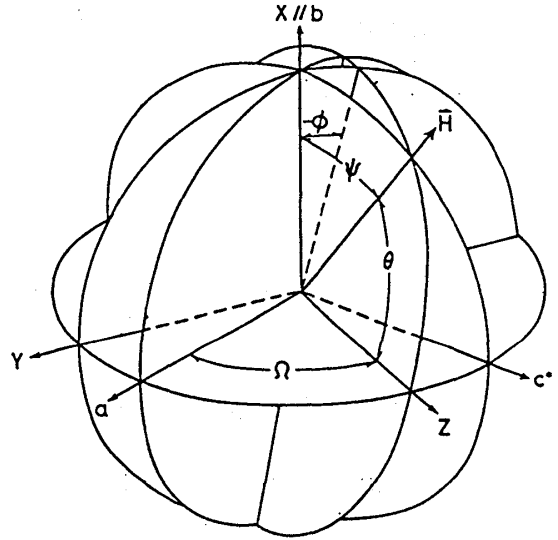


図4.1 結晶軸に関する回転面と電場勾配テンソルの主軸座標系を示すステレオ投影

である。(2)で、 $\Omega$ はZ軸とa軸のなす角度、 $\psi$ は(b, c\*)面において外部磁場とb軸のなす角度を表わす。これらの角度関係を図4.1に示す。こうして我々は実験値と(2)を比較することによって、核四重極パラメーター $\nu_Q$ ,  $\eta$ ,  $\Omega$ を決定できる。図4.2の実線と破線は、それぞれ $T = 77$ と $290\text{K}$ における(2)の計算値で、この時のパラメーター値は表4.1のとおりである。

表4.1  $^{51}\text{V}$ 共鳴線Bの核四重極パラメーター

T (K)	$\nu_Q$ (MHz)	n	$\Omega$
77	0.338	0.10	$67^\circ \pm 3^\circ$
290	0.278	0.30	$71^\circ \pm 4^\circ$

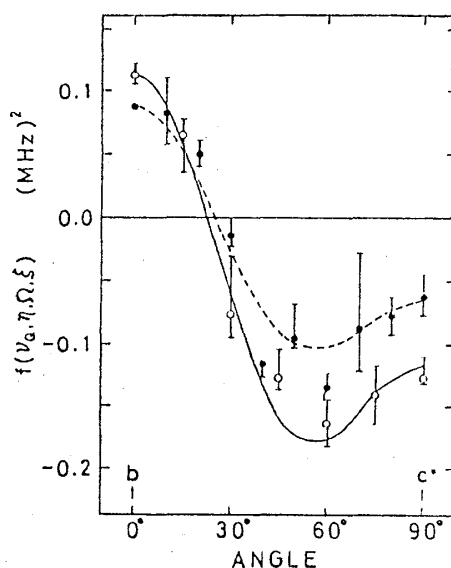


図4.2  $^{51}\text{V}$ 共鳴線Bの核四重極効果の異方性。図中の実線と破線はそれぞれ $T = 77$ と $290\text{K}$ における(2)による計算値

決定された電場勾配の主軸方向は、図4.3からわかるように $V_1$ の周りの酸素が作る歪んだ八面体と一致している。すなわち、共鳴線Bは主に $V_1$ からの寄与である。

一般に四重極周波数における電場勾配 $q$ は

$$q = q_{\text{latt}}(1 - r_\infty) + q_{\text{loc}}(1 - R_Q) \quad (3)$$

と書ける。<sup>36)</sup>ここに $q_{\text{latt}}$ は周囲のイオンから生じる電場勾配であり、 $q_{\text{loc}}$ は $\text{V}^{4+}$ イオン内の不完全殻にある電子の非球対称分布が、その $^{51}\text{V}$ 核に作る電場勾配である。また $r_\infty$ と $R_Q$ はSternheimerの反遮蔽因子である。(3)に対応して、観測された四重極周波数 $\nu_Q$ は

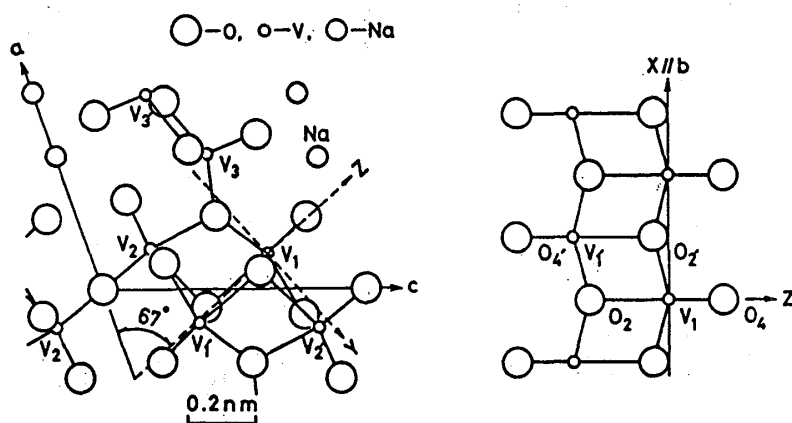


図4.3  $V_1$ 位置の周りの結晶構造と電場勾配テンソルの主軸

$$\nu_Q = \nu_Q^{\text{latt}} + \nu_Q^{\text{loc}} \quad (4)$$

と表わせる。ここで  $\nu_Q^{\text{loc}}$  の値を評価する為に、 $\nu_Q^{\text{latt}}$  を  $\text{V}_2\text{O}_5$  の値<sup>37)</sup>で置き換える。この  $\text{V}_2\text{O}_5$  における V イオンの周囲の酸素配置は  $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の場合とほぼ対応しており、最大である電場勾配の方向も一致している。<sup>38)</sup>  $\text{V}_2\text{O}_5$  の四重極周波数と非対称パラメーターは、それぞれ  $\nu_Q = 0.054\text{MHz}$  と  $\eta = 0$  であることがわかっている。<sup>37)</sup> こうして表 4.1 から、77K では  $\nu_Q^{\text{loc}} = 0.284\text{MHz}$  と  $0.1 < \eta_{\text{loc}} \leq 0.119$ 、290K では  $\nu_Q^{\text{loc}} = 0.224\text{MHz}$  と  $0.3 < \eta_{\text{loc}} \leq 0.372$  を得る。ここに  $\eta_{\text{loc}}$  は  $q_{\text{loc}}$  に対応する非対称パラメーターである。また、 $\eta_{\text{loc}}$  の導出の際に

$$1 - r_\infty \geq 1 - R_Q$$

と仮定した。

$\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の場合、 $d_\epsilon$  軌道のエネルギー準位の方が  $d_\gamma$  軌道よりも低いと考えられるので  $\text{V}^{4+}$  の基底状態は  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{xy}$  軌道の線形結合で表わせる。今、Fermi 準位における  $d_{yz}$  と  $d_{xy}$  軌道の確率密度を  $\zeta$  と  $\zeta'$  で表わそう。原子に束縛された電子のモデルでは、非対称パラメーターは

$$\eta_{\text{loc}} = \left| \frac{3(\zeta + 2\zeta' - 1)}{3\zeta - 1} \right| \quad (5)$$

と書ける。上で導出した  $\eta_{\text{loc}}$  の値と (5) を用いれば、 $\text{V}^{4+}$  の基底状態についてある程度の知見を得ることができる。以降は次の節で議論する。

さらに観測された四重極周波数が、酸素原子により八面体的に囲まれている  $\text{VO}_2(\text{V}^{4+})$  の<sup>51</sup>V 核四重極周波数  $0.490\text{MHz}$ <sup>39)</sup> の半分程度であることから、 $\text{V}_1$  は  $\text{V}^{4+}$  と  $\text{V}^{5+}$  の混合原子価状態にあると結論できる。

#### 4.1.2 $\text{V}_1$ 核の Knight シフト<sup>33)</sup>

##### [1] 温度依存性

一般の s, d バンドの遷移金属で常磁性状態を考えると、全体の Knight シフトは

$$K(T) = K_s + K_{\text{vv}} + K_d(T) \quad (6)$$

と書ける<sup>40,41)</sup> ここで  $K_s$ ,  $K_{\text{vv}}$ ,  $K_d(T)$  は、それぞれ s 電子による接触相互作用、Van Vleck の軌道常磁性、そして d バンドのスピンからの寄与である。通常は  $K_d(T)$  のみに温度変化があると考えてよい。一方、磁化率も同様の寄与に分けることができる。

$$\chi(T) = \frac{2}{3} \chi_s + \chi_{\text{vv}} + \chi_d(T) + \chi_{\text{dia}} \quad (7)$$

小野田雅重

但し  $\chi_{\text{dia}}$  は、普通 Knight シフトには寄与しない内殻電子の反磁性による項である。

d バンドスピンによる Knight シフトは、次の 3 つの項からなる。

$$K_d(T) = K_{\text{cp}}(T) + K_{\text{dip}}(T) + K_{\text{orb}}(T) \quad (8)$$

ここで  $K_{\text{cp}}(T)$ ,  $K_{\text{dip}}(T)$ ,  $K_{\text{orb}}(T)$  は、それぞれ d 電子スピンによって生じた内殻分極、電子-核スピン間の双極子相互作用、そして d 軌道モーメントからの寄与である。

これらの Knight シフトと磁化率の間には

$$K_i = \frac{H_{\text{hf}}^i}{N_A \mu_B} \chi_i \quad (9)$$

の関係がある。ここで、 $N_A$  は Abogadro 数、 $\mu_B$  は Bohr 磁子、 $H_{\text{hf}}^i$  は超微細相互作用結合磁場である。(8) に対応して  $H_{\text{hf}}^d$  は

$$H_{\text{hf}}^d = H_{\text{hf}}^{\text{cp}} + H_{\text{hf}}^{\text{dip}} + H_{\text{hf}}^{\text{orb}} \quad (10)$$

と書ける。普通の 3d 遷移金属では、4s 電子の超微細場の方が 3d 電子のそれより一桁大きいけれども、<sup>42)</sup>  $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  では  $\chi_s$  が  $\chi_{\text{vv}}$  と  $\chi_d(T)$  に比べて非常に小さいので、ここでは  $K_s$  の寄与は考えないことにする。こうして  $^{51}\text{V}$  核の Knight シフトは

$$K(T) = K_{\text{vv}} + K_d(T) = \frac{1}{N_A \mu_B} [H_{\text{hf}}^{\text{vv}} \chi_{\text{vv}} + H_{\text{hf}}^d \chi_d(T)] \quad (11)$$

と表わせる。

前節で述べたように、Na の s 電子 (ここでは  $\frac{1}{3}$  個) は  $V_1$  ( $\frac{2}{3}$  個) の 3d 軌道に移っているの、そこは  $V^{4+}$  と  $V^{5+}$  が 1 対 1 の割合の混合原子価状態になっている。さらに 4 価と 5 価の間で速い価数揺動を起こしていると考えられるので、観測された Knight シフトはその平均値であることが期待される。従って、 $j = a, b, c^*$  軸における Knight シフトの平均値は次のように書ける。

$$\langle K(T) \rangle_{\text{av}} = \frac{1}{3} \sum_j [K_{\text{vv}}^j + K_d^j(T)] = \langle K_{\text{vv}} \rangle_{\text{av}} + \frac{\langle H_{\text{hf}}^d \rangle_{\text{av}}}{2N_A \mu_B} \chi_d(T) \quad (12)$$

ここで、 $\langle K_{\text{vv}} \rangle_{\text{av}}$  は混合原子価状態にある Van Vleck 成分の平均を表わす。

今、Chakraverty 達の提案したバイポーラロン状態が、 $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  において実現していると仮定してみる。その基底状態はスピン一重項であり、熱的に励起された 'single' ポーラロンが磁気モーメントを持っている。バイポーラロン状態にある電子の束縛エネルギーを  $\Delta$  で表わすと、Knight シフトの温度依存性は

$$\langle K(T) \rangle_{\text{av}} = \langle K_{\text{vv}} \rangle_{\text{av}} + \frac{g_0^2 \mu_B S(S+1)}{6k_B} \langle H_{\text{hf}}^d \rangle_{\text{av}} \frac{1}{T} \frac{e^{-\Delta/T}}{1 + e^{-\Delta/T}} \quad (13)$$

擬一次元導体  $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  における「パイポーロン」の微視的証拠とその伝導機構と書ける<sup>5)</sup>。ここで、 $g_0 = 2.0023$ ,  $S = \frac{1}{2}$ ,  $k_B$  は Boltzmann 定数である。

実験結果と比較する為に、(13) の  $\langle H_{\text{hf}}^{\text{d}} \rangle_{\text{av}}$  を評価する必要がある。まず (10) で等方的な第 1 項については、Pouget 達が、酸素により八面体的に囲まれている  $\text{VO}_2$  の  $\text{V}^{4+}$  に対して  $H_{\text{hf}}^{\text{cp}} = -83 \pm 3 \text{ kOe}/\mu_B$  を得ている。<sup>39, 43)</sup> 次に、電子-核スピン間の双極子相互作用である第 2 項の平均は明らかに 0 である。また第 3 項は、軌道角運動量がほとんど消失している場合に  $g$  値を用いて

$$H_{\text{hf}}^{\text{orb}} = \left[ \frac{2(g-2)}{g} \right] \mu_B \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad (14)$$

と書ける。ここに  $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$  は  $\frac{1}{r^3}$  の期待値で、 $\text{V}^{4+}$  に対しては  $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = 3.684 \text{ a.u.}$  と計算されている。<sup>42)</sup> 4.1.4 節の表 4.2 の値を使って、 $\langle H_{\text{hf}}^{\text{orb}} \rangle_{\text{av}} = -11 \text{ kOe}/\mu_B$  を得る。結局、 $\langle H_{\text{hf}}^{\text{d}} \rangle_{\text{av}}$  の値は  $-94 \text{ kOe}/\mu_B$  と評価される。

こうして我々は、 $\langle K_{\text{vv}} \rangle_{\text{av}}$  と  $\Delta$  をパラメーターとして実験結果と (13) を比較できる。図 4.4 の実線は、 $\langle K_{\text{vv}} \rangle_{\text{av}} = 0.164\%$ ,  $\Delta = 192 \text{ K}$  とした時の計算値で、実験結果を良く再現している。すなわち、 $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  における  $\text{V}_1$  の基底状態がスピン一重項であることが微視的な立場から明らかにされた。

以上の議論に対して、交換結合した 2 スピン系におけるスピン一重項-三重項構造に基づいた解釈も可能であると考えられる。しかしながら、 $\text{V}^{4+}$  の dimerization が起こる典型的な酸化物  $\text{VO}_2$  では、スピン一重項と三重項の間のエネルギー差が約  $2000 \text{ K}$  と非常に高い為に、<sup>44)</sup> この解釈を適用するのには無理がある。

## [2] 異方性

温度によらない Van Vleck 項は別として、電子-核スピン間の双極子相互作用、及び d 軌道モーメントにより生じる核における磁場が、温度変化する Knight シフトの異方性の原因と考えられる。

結晶構造から見て、 $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  で最も対称性の高い軸は b 軸である。そこで問題を簡単化する為に、 $K^{(\parallel)} = K^b$ ,  $K^{(\perp)} = \frac{1}{2}(K^a + K^c)$  というパラメーターを導入する。 $K^{(\parallel)}$  と  $K^{(\perp)}$  の超微細場は、それぞれ  $H_{\text{hf}}^{(\parallel)}$  と  $H_{\text{hf}}^{(\perp)}$  で定義する。まず

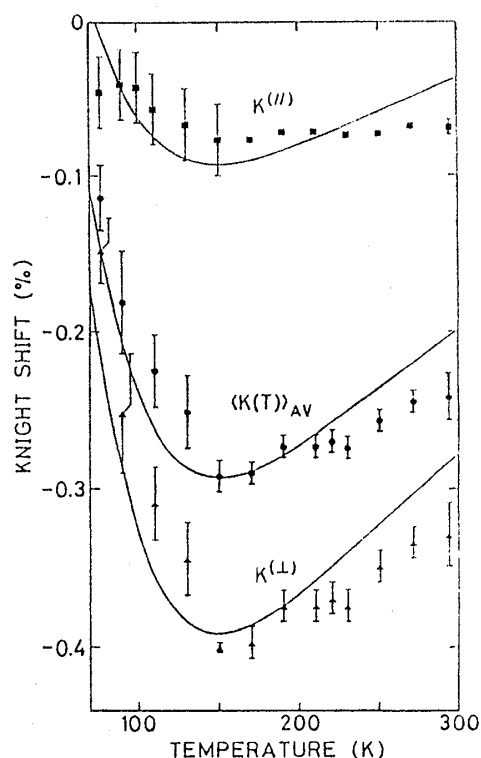


図 4.4  $\text{V}_1$  核の Knight シフトの温度変化  
図中の実線は (13) による計算値

小野田雅重

(10)の第3項については、(14)と表4.2の $g$ 値を使って $H_{\text{hf}}^{\text{orb}(\parallel)} = -5\text{kOe}/\mu_{\text{B}}$ ,  $H_{\text{hf}}^{\text{orb}(\perp)} = -14\text{kOe}/\mu_{\text{B}}$ を得る。次に(10)の第2項であるが、原子に強く束縛された電子のモデルを用いると、この項は

$$H_{\text{hf}}^{\text{dip}} = \langle P_2^0(\cos\theta) \rangle \mu_{\text{B}} \langle \frac{1}{r^3} \rangle P_2^0(\cos\theta) \quad (15)$$

となる。<sup>45)</sup>ここで $P_2^0$ はLegendreの陪関数、 $\theta$ は電子の位置ベクトルと $b$ 軸のなす角度、 $\Theta$ は外部磁場と $b$ 軸のなす角度である。結晶構造データによると、 $d_{\varepsilon}$ 軌道( $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{xy}$ )のエネルギー準位の方が、 $d_r$ 軌道( $d_{3z^2-r^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ )よりも低いと考えられる。そこで $d_{\varepsilon}$ 軌道に対して(15)を計算すると、 $d_{yz}$ と $d_{zx}$ については $H_{\text{hf}}^{\text{dip}(\parallel)} = 32\text{kOe}/\mu_{\text{B}}$ ,  $H_{\text{hf}}^{\text{dip}(\perp)} = -16\text{kOe}/\mu_{\text{B}}$ ,  $d_{xy}$ については $H_{\text{hf}}^{\text{dip}(\parallel)} = -65\text{kOe}/\mu_{\text{B}}$ ,  $H_{\text{hf}}^{\text{dip}(\perp)} = 32\text{kOe}/\mu_{\text{B}}$ の結果を得る。ここに $z$ 軸は $b$ 軸に平行であり、 $x$ 軸と $a$ 軸のなす角度は、理想的な八面体位置に対応させて約 $70^\circ$ である。これらの計算値と実験結果を比較することにより、 $V_1$ の基底状態は $d_{yz}$ , または $d_{zx}$ であることがわかった。こうして異方的超微細場は、 $H_{\text{hf}}^{\text{d}(\parallel)} = -55\text{kOe}/\mu_{\text{B}}$ ,  $H_{\text{hf}}^{\text{d}(\perp)} = -113\text{kOe}/\mu_{\text{B}}$ となる。図4.4の実線は、 $K_{\text{VV}}^{\parallel} = 0.177\%$ ,  $K_{\text{VV}}^{\perp} = 0.159\%$ とした時の(13)の計算値で、実験結果との一致は良い。ここで我々は、 $\langle K(T) \rangle_{\text{av}}$ の温度変化から得られたバイポーラロンの束縛エネルギー $\Delta = 192\text{K}$ を用いた。

以上の解析から、 $V_1$ の基底状態は $d_{yz}$ , または $d_{zx}$ であることがわかったので、前節の非対称パラメーターの議論に戻ろう。(5)において、 $d_{xy}$ の確率密度である $\zeta'$ を無視すれば、 $\eta_{\text{loc}}$ は

$$\eta_{\text{loc}} = \left| \frac{3(\zeta - 1)}{3\zeta - 1} \right| \quad (5')$$

となる。推定した $\eta_{\text{loc}}$ の値を用いて、77Kでは $0.93 \leq \zeta < 0.94$ , 290Kでは $0.82 \leq \zeta < 0.85$ を得る。また、この $\zeta$ の値を使って77Kにおける $\nu_{\text{Q}}^{\text{loc}}$ の290Kに対する比率を計算すると、 $1.20 \pm 0.05$ を得るが、この値は実験値から得られる比率

$$\frac{0.284\text{MHz}}{0.224\text{MHz}} = 1.27$$

と良く一致している。

従って、 $V_1$ の基底状態は主に $d_{yz}$ 軌道であるといえよう。これは、Goodenoughが結晶構造をもとに議論した結果<sup>34)</sup>と一致している。

#### 4.1.3 スピン磁化率<sup>33)</sup>

スピン磁化率は低温で発散する傾向にあるが、Curie-Weiss則だけで全ての温度範囲を説明することはできない。また、前節で述べたKnightシフトの温度依存性とも異なる。

$\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  は 18K 付近で反強磁性的な転移を起こすことが Schlenker 達によって報告されているので、<sup>46)</sup> スピン磁化率は次の 2 つの成分で表わされると仮定してみる。

$$\chi_d(T) = \chi_{\text{pair}}(T) + \chi_{\text{isolate}}(T) \quad (16)$$

ここで  $\chi_{\text{pair}}(T)$  は、基底状態がスピン一重項である電子対からの寄与であり、 $\chi_{\text{isolate}}(T)$  は孤立常磁性状態の磁化率である。これらの磁化率は、

$$\chi_{\text{pair}}(T) = \frac{C_p}{T} \frac{e^{-d/T}}{1 + e^{-d/T}}, \quad (17)$$

$$\chi_{\text{isolate}}(T) = \frac{C_i}{T + T_w} \quad (18)$$

と書ける。ここで  $C$  は Curie 定数、 $T_w$  は Weiss 温度で 18K とする。図 4.5 は、 $d = 169\text{K}$ 、 $C_p$

$= 0.133 \pm 0.04 \text{ emuK/mole}$ 、 $C_i = 0.029 \pm 0.009 \text{ emuK/mole}$  とした時の  $\chi_d(T)$  と  $\chi_{\text{pair}}(T)$  の計算値を、それぞれ実線と破線で示したもので、実験結果を良く再現している。この結果から孤立常磁性スピンの数が、電子対を形成しているスピン数の約  $\frac{1}{5}$  であることがわかる。

#### 4.1.4 $g$ 値<sup>33)</sup>

磁化率が、スピン一重項である電子対と希薄常磁性スピンから構成されていることがわかったので、観測された共鳴線に対して次の 2 つの解釈が可能であろう。

- i) それぞれの  $g$  値と幅を持った 2 本の共鳴線の重ね合わせ。
- ii) 2 つの状態の結合の強さが、それぞれの Larmor 周波数の違いと同程度、或いはそれ以上である。

どちらの解釈が正しいかを見る為に、我々は Q バンド周波数 (34.7GHz) で測定を試みた。その結果、77K と 300K で得られた共鳴線形はほぼ Lorentz 型で、 $g$  値とその異方性は X バンド周波数の時と実験誤差の範囲内で一致した。また、線幅は X バンド周波数の場合より数% 広がりを見せたが、その異方性は一致していた。このことから我々は ii) の解釈を採る。

注)

この解釈によると、4 価と 5 価の混合原子価状態にある  $^{51}\text{V}$  核の Knight シフトの温度依存性は、もし希薄常磁性状態の超微細場がパイポーラロン状態のそれと等しいならば、スピン磁化率と同じ傾向になる

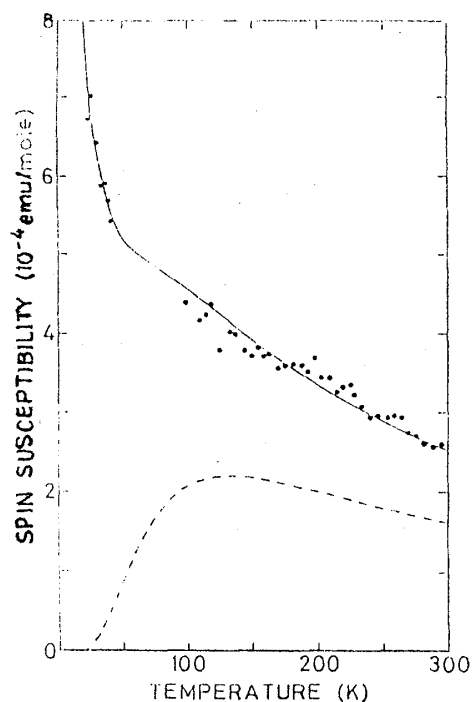


図 4.5 スピン磁化率の温度変化

図中の実線と破線は、それぞれ (16) と (17) による計算値



はずである。しかしながら、後節で議論するように、 $\beta\text{-Cu}_{0.42}\text{V}_2\text{O}_5$ では希薄常磁性状態の超微細場はバイポーラロンのそれよりも小さい。従って、スピン磁化率と $^{51}\text{V}$  Knight シフトの間で温度依存性が異なることは矛盾なく理解できる。

それぞれの  $g$  値を決定する為に、観測された  $g$  値が次式で与えられると考える。

$$g = E(T)g_p + [1 - E(T)]g_i \quad (19)$$

但し、 $E(T)$ は $\chi_{\text{pair}}(T)$ の $\chi_d(T)$ に対する比で

$$E(T) = \frac{\chi_{\text{pair}}(T)}{\chi_{\text{pair}}(T) + \chi_{\text{isolate}}(T)}$$

である。また  $g_p$ と $g_i$ は、それぞれ $\chi_{\text{pair}}(T)$ と $\chi_{\text{isolate}}(T)$ の $g$ 値である。図4.6と4.7の実線は実験値を最も良く再現する(19)の計算値で、この時の $g_p$ と $g_i$ の主値は表4.2に示すとおりである。ここで主軸XとYは(a, c)面内にあり、Z軸はb軸に対応する。また $g_i$ のX軸とa軸のなす角度は $77^\circ \pm 4^\circ$ である。

こうして得られた $g_p$ から、バイポーロン状態にある $\text{V}^{4+}$ の3d軌道のエネルギー準位配置を計算できる。八面体に近い結晶場にある $(3d)^1$ イオンの $g$ 値は、スピン-軌道結合の摂動論に従えば

$$g_{ab} = g_0 \delta_{ab} - 2\lambda \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_a | n \rangle \langle n | L_b | 0 \rangle}{W_n - W_0} \quad (20)$$

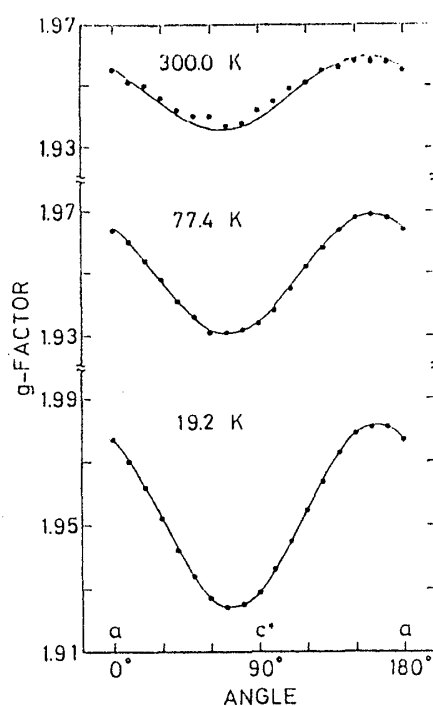


図4.6  $g$  値の異方性

図中の実線は(19)による計算値

と書ける<sup>47)</sup>ここで $\lambda$ はスピン-軌道結合定数、 $L_a$ は軌道角運動量演算子、 $W_n$ は軌道状態 $n$ のエネルギー、そして $a, b = x, y, z$ である。既に4.1.2節で基底状態は主に $d_{yz}$ 軌道であること

表4.2 バイポーロン状態( $g_p$ )と希薄常磁性状態( $g_i$ )の $g$ 値

	X	Y	Z
$g_p$	$1.944 \pm 0.004$	$1.944 \pm 0.004$	$1.981 \pm 0.002$
$g_i$	$1.924 \pm 0.002$	$1.982 \pm 0.002$	$1.986 \pm 0.002$

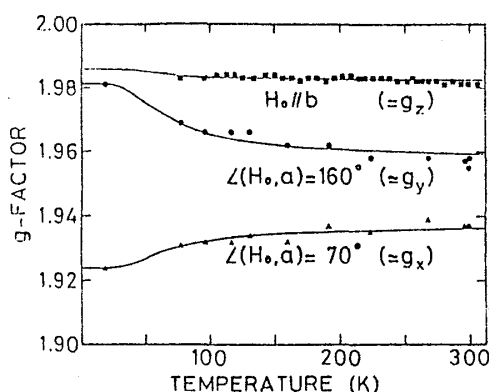


図 4.7  $g$  値の温度変化  
図中の実線は(19)による計算値

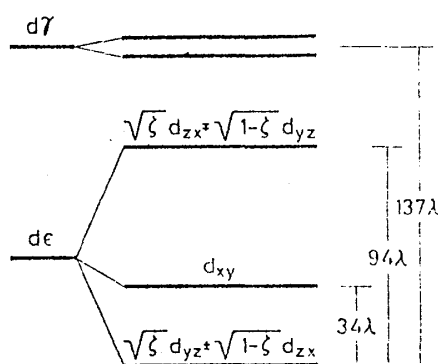


図 4.8 バイポーロン状態にある  $V^{4+}$  の 3d 軌道のエネルギー準位配置

がわかっている。これを考慮に入れて、 $g_p$  の異方性を説明し得るエネルギー準位配置は図 4.8 のようになった。

一方、 $g_i$  の値が  $V_2O_5$  中の希薄な  $V^{4+}$  の  $g$  値<sup>48,49)</sup> とほぼ一致していることは興味深い。

#### 4.1.5 価数揺動の動力学に関するモデル<sup>50)</sup>

$\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  系の電子構造については、Goodenough が結晶構造、ボンド距離、そして酸素 2p と V 3d の反結合準位を考慮に入れて詳細に議論している<sup>34)</sup>。彼の理論を要約すると次の 2 点になる。

- i) ドナーである M イオンの作る非周期的ポテンシャルは、一定数の  $V_3$  位置のみにわたって電子を非局在化させる。
- ii) 電子は、最もエネルギーの低い状態として  $V_1$  位置の 3d 軌道に入る。

これらの理論的予測と前に述べた実験事実から、我々は  $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の電子スピン緩和現象を議論するためのモデルを用意した。すなわち、バイポーラロン状態は  $V_1$  位置で実現し、他方、希薄常磁性状態は  $V_3$  位置で非局在化していると考ええる。さらに Goodenough が示唆しているように、この非局在化により、 $V_3$  位置のまわりの酸素 2p 軌道に電子が混ざっていることが予想される。電子の混合が最も期待される酸素位置は、図 1.1 の  $O_5$  である。ここで、バイポーラロン状態にある電子数は、X 線で観測された dimerization 現象と直接的に関係づけるためには 0.33 個である必要がある。一方、希薄常磁性状態にある電子数は、スピン磁化率の結果から 0.067 個である。

#### 4.1.6 電子スピン緩和<sup>50)</sup>

価数揺動を起こしている電子の動力的振舞いについて情報を得る為に、電子スピン緩和を検討する。

$\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の EPR 線幅は、 $V^{4+}$  間の双極子相互作用と、 $^{51}\text{V}$  核との超微細相互作用という 2

つの機構から構成されていると考えられる。Xバンド周波数での共鳴線形が純粋な Lorentz 型であることは、双極子場と超微細場が電子の運動により尖鋭化されていることを示している。

今、スピン  $S$  なる同種スピン系を考えた場合、双極子相互作用による線幅、すなわち横緩和率は

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{dip}} = & \frac{(g\mu_B)^4}{\hbar^2} S(S+1) \sum_{i \neq j} \left[ \frac{3}{8} J_{ij}^{(2)}(2\omega_Z) \right. \\ & \left. + \frac{15}{4} J_{ij}^{(1)}(\omega_Z) + \frac{3}{8} J_{ij}^{(0)}(0) \right] \end{aligned} \quad (21)$$

で与えられる。<sup>51)</sup> ここで、 $\omega_Z$  は電子の Zeeman 周波数である。スペクトル密度  $J^{(q)}(\omega)$  は、双極子結合の幾何学的因子

$$F^{(0)} = \frac{1 - 3\cos^2\theta}{r^3}, \quad F^{(1)} = \frac{\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi}}{r^3}, \quad F^{(2)} = \frac{\sin^2\theta e^{-2i\phi}}{r^3}$$

を使って

$$G^{(q)}(\tau) = \langle F^{(q)}(t) F^{(q)*}(t + \tau) \rangle$$

として与えられる相関関数の Fourier 変換である。ここに  $(r, \theta, \phi)$  は、ある電子対を結ぶベクトルの外部磁場方向に対する球座標である。全ての規格化した相関関数が  $\exp(-|\tau|/\tau_c)$  で表わされると仮定すれば、(21) の横緩和率は

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{dip}} = \langle \omega^2 \rangle_{\text{dip}} \frac{\tau_c}{1 + \omega_Z^2 \tau_c^2}$$

の形に書き換えられる。ここで、 $\langle \omega^2 \rangle_{\text{dip}}$  は双極子相互作用の 2 次能率、 $\tau_c$  は各々のスピンの作用する双極子場の相関時間である。極度尖鋭化の条件 ( $\omega_Z \tau_c \ll 1$ ) の時、(21) を使って 2 次能率は

$$\langle \omega^2 \rangle_{\text{dip}} = \frac{3}{2} \frac{(g\mu_B)^4}{\hbar^2} S(S+1) \sum_{i \neq j} \frac{1 + \cos^2\theta_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (22)$$

と書ける。

Sperlich 達は、 $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  に対して EPR の実験を行い電子の運動による共鳴線幅の尖鋭化の効果を考慮に入れて、<sup>52,53)</sup>  $V_1$  と  $V_3$  位置の間の電子のホッピング過程に必要な活性化エネルギーが約 10K であると評価している。<sup>30)</sup> 一方、 $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の場合は、約 10K 以下の温度領域で EPR 線幅が再び広がり始めることが Friederich 達によって報告されている。<sup>23)</sup> 共鳴線幅を尖鋭化する条件が満たされない為にこの現象が生じたと解釈すると、電子のホッピング過程に必要な活性化エネルギーは 10K 以下であると評価できる。

このことから 19K 以上の温度領域では、相関時間  $\tau_c$  は温度によらないと考えてよいだろう。

従って前述のモデルと(22)に基づいて、 $V_1$ 、 $O_5$ 、 $V_3$ 位置におけるスピンの2次能率の総和を次のように計算できる。

$$\begin{aligned} \langle \omega^2 \rangle_{\text{dip}}^{\text{sum}} = \sum_n \{ \varepsilon(T) \langle \omega^2(V_1 \leftarrow n) \rangle_{\text{dip}} + p [1 - \varepsilon(T)] \langle \omega^2(O_5 \leftarrow n) \rangle_{\text{dip}} \\ + (1-p) [1 - \varepsilon(T)] \langle \omega^2(V_3 \leftarrow n) \rangle_{\text{dip}} \} A(n) \end{aligned} \quad (23)$$

ここで  $n$  は  $V_1$ 、 $O_5$ 、 $V_3$  各位置を表わし、 $\langle \omega^2(m \leftarrow n) \rangle_{\text{dip}}$  は  $m$  と  $n$  位置の間の双極子相互作用による  $m$  位置におけるスピンの2次能率を表わす。また  $p$  は  $O_5$  の  $p$  軌道における電子の混合度、 $A(n)$  は  $n$  位置におけるスピン濃度である。 $A(n)$  は前述のモデルから次のように書ける。

$$A(V_1) = \frac{1}{2} \frac{e^{-169/T}}{1 + e^{-169/T}},$$

$$A(O_5) = \frac{1}{10} p,$$

$$A(V_3) = \frac{1}{10} (1 - p)$$

但し、 $V_3$  位置と最近接した  $O_5$  位置に分布している電子は同一であるとみなされるので、それらの間の双極子相互作用は(23)から除かれるべきである。今考えている電子スピン分布を図4.9に示しておく。

さらに超微細相互作用による2次能率  $\langle \omega^2 \rangle_{\text{hf}}$  を導入する。これは、 $V^{4+}$  の超微細場が方向依存性を持つ為により異方的であると考えられる。この寄与は前の双極子項に重ねられるので、最終的に横緩和率は

$$\frac{1}{T_2} = (\langle \omega^2 \rangle_{\text{dip}}^{\text{sum}} + \langle \omega^2 \rangle_{\text{hf}}) \tau_c \quad (24)$$

と書ける。但し、 $\langle \omega^2 \rangle_{\text{hf}}$  は温度によらないと仮定している。

こうして  $p$  と  $\langle \omega^2 \rangle_{\text{hf}}$  が与えられれば、実験結果と(24)を比較することにより  $\tau_c$  を決定で

きる。図4.10と4.11は  $p = 0.25$ 、 $\tau_c = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{s}$  とした時のEPR線幅の(a, c)面内における異方性、及び主軸方向の温度変化の計算値を実線で示したもので、実験結果との一致は良い。また図4.10の破線は  $\langle \omega^2 \rangle_{\text{hf}} \tau_c$  の異方性を表わす。このように温度変化しない

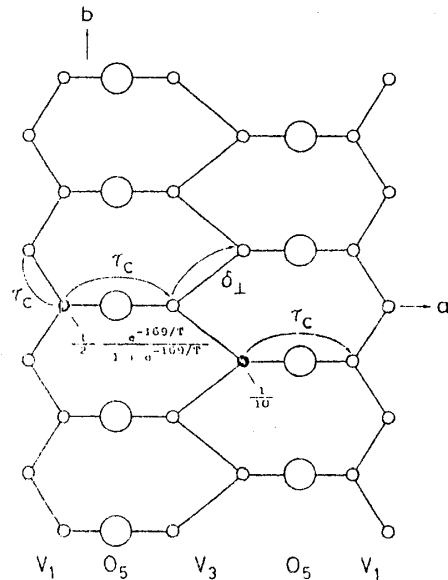


図4.9 電子スピン分布と存在確率

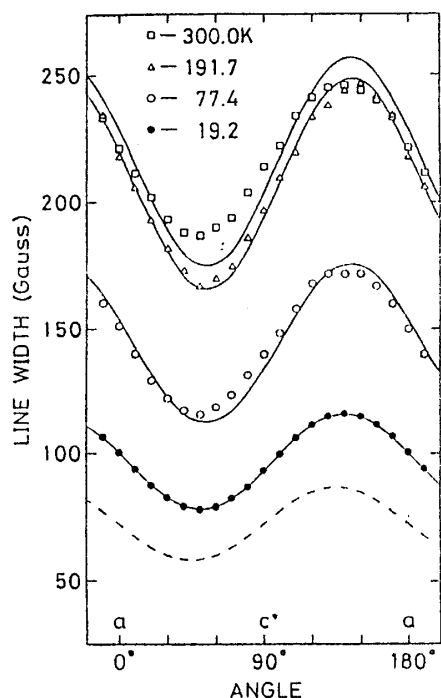


図 4.10 EPR吸収微分曲線のピーク  
間幅の異方性  
図中の実線と破線は、それぞれ(24)  
による計算値と超微細場による幅

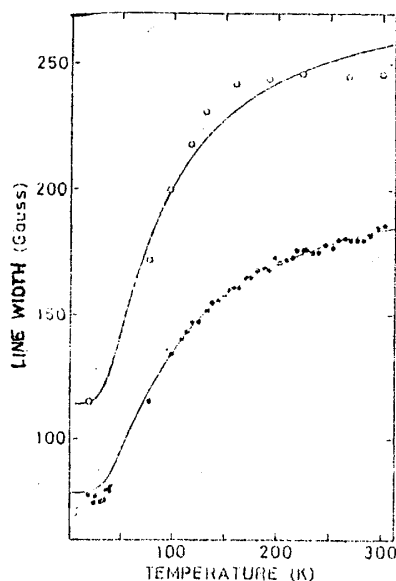


図 4.11 EPR吸収微分曲線のピーク  
間幅の温度変化  
図中の実線は(24)による計算値

$\tau_c$  という1つのパラメーターのみで、広い温度範囲の実験結果が再現されるのは興味深い。こ  
こでの温度変化の原因は、 $V_1$ 位置の'single'ポーラロンが熱励起により増加することである。

もし、電子の拡散的運動が純粹に一次元的であるならば、EPR緩和はいわゆる相関関数の長  
時間持続によって変更されるべきである。この場合には、(21)の双極子結合における永年項  
 $J^{(0)}(0)$ が非常に強められて、共鳴線はLorentz型からずれてくる。しかし、 $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ では、  
 $V_1$ と $V_3$ 位置の間で電子の三次元的なホッピング運動がある為に、このような一次元効果は現  
れない。

#### 4.1.7 電気伝導機構<sup>50)</sup>

前節で $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ における微視的な電子移動の時間が温度によらず $\tau_c = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-11}\text{s}$   
であることがわかった。この結果に基づいて、次に巨視的な量である電気伝導度について考え  
てみることにする。

##### [1] 一次元の鎖に垂直な電気伝導度 $\sigma_{\perp}$

この場合の電気伝導は、電子のホッピング運動による拡散的な伝導であると考えられるので、

$$\sigma_{\perp} = \frac{N_{\perp} e^2 \nu_{\perp} \ell_{\perp}^2}{k_B T} e^{-\delta_{\perp}/T} \quad (25)$$

擬一次元導体  $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  における「バイポーラロン」の微視的証拠とその伝導機構と書ける。<sup>54)</sup>ここに  $N_{\perp}$  は電荷  $e$  の担体濃度,  $\nu_{\perp}$  は  $b$  軸に垂直な電子移動の attempt 周波数,  $l_{\perp}$  はホッピング距離,  $\delta_{\perp}$  はホッピング過程に対する活性化エネルギーである。前述のモデルから, 電子は図 1.1 に示すような  $V_1 \rightarrow V_3 \rightarrow V_{3'} \rightarrow V_{1'}$  を通って移動すると考えられるので,  $l_{\perp} = 9.31 \text{ \AA}$  となる。また  $N_{\perp}$  は

$$N_{\perp} = N_0 \left( \frac{1}{6} \frac{e^{-169/T}}{1 + e^{-169/T}} + \frac{1}{30} \right)$$

で与えられる。この場合, 電子移動で障害となる所は図 4.9 に示した  $V_3$  位置の間に当るものと考えられる。Wallis 達による直流電気伝導度の異方性の結果,<sup>3)</sup> 及び Perlstein と Sienko による一次元軸方向の伝導度<sup>17)</sup>の結果から得られる。

$\sigma_{\perp}$  の値 (25) を比較することによって  $\delta_{\perp} = 886 \text{ K}$  ( $0.076 \text{ eV}$ ) を得る。但し,  $\nu_{\perp}$  を 4.1.6 節で評価された  $\tau_c$  の逆数で置き換えた。図 4.12 に示されるように計算値と実験結果の一致は良い。

## [2] 一次元の鎖に平行な電気伝導度 $\sigma_{\parallel}$

既に Perlstein と Sienko は, 拡散的伝導度の温度依存性から,  $140 \text{ K}$  以下の温度領域で  $\delta_{\parallel} = 0.067 \text{ eV}$ ,  $140 \text{ K}$  以上で  $\delta_{\parallel} = 0.049 \text{ eV}$  の活性化エネルギーを得ている。<sup>17)</sup> しかしながら,  $140 \text{ K}$  から  $18 \text{ K}$  までの直流電気伝導度の振る舞いは, 一次元の 'variable range hopping model'

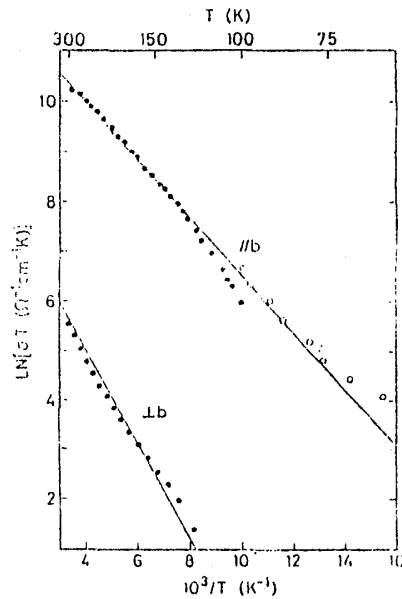


図 4.12 電気伝導度の温度変化  
 $\ln \sigma T$  の  $\frac{1}{T}$  に対するプロット

$$\ln \sigma_{\parallel} \propto -\frac{1}{\sqrt{T}}$$

で説明される。<sup>55)</sup> すなわち,  $140 \text{ K}$  以下の  $\sigma_{\parallel}$  は鎖間の電子のホッピングによって決まっていると考えられる。このような場合には, 一次元鎖の欠陥に影響されにくい高周波電気伝導度が信頼し得る情報を与えてくれる。これは, Gunning 達によって測定されており,<sup>19)</sup> 彼らの結果を  $\sigma_{\parallel} T$  として対数的に  $\frac{1}{T}$  に対してプロットしたものが図 4.12 の白丸である。この図から一次元の鎖方向においても拡散的伝導が約  $77 \text{ K}$  より上の温度領域で期待される。

まず最初の試みとして, 垂直方向と似た機構でこの問題を考えてみる。バイポーラロンの励起状態である 'single' ポーラロンのみが伝導に寄与すると考えた場合,

$$\sigma_{\parallel} = \frac{N_{\parallel} e^2 \nu_{\parallel} l_{\parallel}^2}{k_B T} e^{-\delta_{\parallel}/T} \quad (26)$$

において  $l_{\parallel} = 1.806 \text{ \AA}$ , 及び

$$N_{\parallel} = \frac{N_0}{3} \frac{e^{-169/T}}{1 + e^{-169/T}}$$

である。実験結果から、 $\nu_{\parallel}$ の逆数で与えられる特性時間  $\tau_c'$  は  $7.6 \times 10^{-15} \text{ s}$ , そして  $\delta_{\parallel} = 454 \text{ K}$  ( $0.039 \text{ eV}$ ) と決定された。この値はスピン緩和で決定された  $\tau_c = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ s}$  より約4桁も小さくて、このような考え方では理解できないことがわかる。

スピン緩和の結果と伝導度が矛盾しないようにする為には、一次元の鎖方向の電子移動がランダムではなくて集団的であると結論せざるを得ない。 $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ では、バイポーラロン状態が  $V_1$  位置で実現していると期待されるので、その集団運動を考えることにする。この立場では、 $\frac{1}{\nu_{\parallel}} = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ s}$ ,  $l_{\parallel} = 3.612 \text{ \AA}$  となり、実験結果から  $N_{\parallel} = (24 \pm 4) N_0$ ,  $\delta_{\parallel} = 574 \text{ K}$  ( $0.049 \text{ eV}$ ) を得る。この結果は、 $36 \pm 6$  個のバイポーラロンが同時に集団的に動くことを意味する。すなわち、b 軸方向に沿って  $260 \pm 43 \text{ \AA}$  の 'domain' が運動することに対応する。この 'domain' の大きさが、X 線のサテライトより推定された b 軸方向への長距離秩序の相関距離<sup>26)</sup> にほぼ一致していることは興味深い。また、この 'domain' の原因は、 $V_1$  位置のバイポーラロンの向きに、右上がりのものと右下がりのものが存在する為と考えられる。

#### 4.1.8 Wigner 結晶<sup>50)</sup>

4.1.6 節の電子スピン緩和の解析から、揺動局所場の相関時間、すなわち価数揺動時間  $\tau_c$  は温度にあまりよらないことがわかった。そこで遷移時間に対する黄金律

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{2\pi}{\hbar} |t|^2 \rho(E_F)$$

を用いて、重なり積分  $t$  の大きさを推定してみる。但し、 $\rho(E_F)$  は電子の Fermi 準位における状態密度で、これは 50 K までの比熱の実験<sup>56)</sup> から得られる。(比熱を  $C = rT + DT^3$  で表わした時  $r$  の値は  $8.6 \leq r \leq 13.2 \text{ mJ/mole} \cdot \text{K}^2$  である。)

その結果、バンド幅に対応する量  $4t$  は  $10^{-2} \text{ eV}$  程度となり、 $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  では電子間の Coulomb 相互作用の方が遙かに大きいことがわかる。勿論、最近接のバイポーラロンを作る時には、 $t$  の大きさは  $10^{-1} \text{ eV}$  程度となるが、この場合のように離れた位置では  $t$  が急激に減少して電子間に大きな Coulomb 斥力が生じていると理解できる。

以上のことから、 $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  のようにイオン性が強い系では Coulomb の長距離斥力が大きい為 Wigner 結晶が実現していると期待される。前節で見たバイポーラロンの集団運動とは、一次元 Wigner 結晶のように Coulomb の長距離斥力が働き、互いにできるだけ離れようとして次々に押し出されながらバイポーラロンが働くことを意味する。

## 4.2 $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$

### 4.2.1 $^{51}\text{V}$ 核の Knight シフト

Cu 濃度が 0.42 の  $^{51}\text{V}$  核の Knight シフトの温度依存性で注目すべき点は、バイポーラロンの振る舞いを示す共鳴線 A と、 $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  では観測されなかった常磁性スピンからの寄与である共鳴線 C が共存することである。

今、共鳴線 C の Knight シフトが Curie 則

$$K^i(T) = K_{\text{vv}}^i + \frac{g_0^2 \mu_B S(S+1)}{3k_B T} \tilde{H}_{\text{hf}}^{d,i} \quad (27)$$

で表わせると仮定してみる。但し、 $\tilde{H}_{\text{hf}}^{d,i}$  はスピン濃度  $A_i$  を含む超微細場で

$$\tilde{H}_{\text{hf}}^{d,i} = A_i H_{\text{hf}}^{d,i}$$

と定義される。図 4.13 の実線は、 $K_{\text{vv}}^i = 0\%$ 、 $\tilde{H}_{\text{hf}}^{d,i} = -3\text{kOe}/\mu_B$  とした時の計算値で実験結果を良く再現している。

次に、共鳴線 A の Knight シフトを  $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の時と同様の方法で解析してみる。

$$K^b(T) = K_{\text{vv}}^b + \frac{g_0^2 \mu_B S(S+1)}{3k_B} \tilde{H}_{\text{hf}}^{d,b} \frac{1}{T} \frac{e^{-4/T}}{1 + e^{-4/T}} \quad (28)$$

ここに  $\tilde{H}_{\text{hf}}^{d,b}$  はスピン濃度  $A_b$  を含む超微細場である。(28) で、 $K_{\text{vv}}^b = 0.154\%$ 、 $\tilde{H}_{\text{hf}}^{d,b} = -36\text{kOe}/\mu_B$ 、 $A = 300\text{K}$  とした時の計算値を図 4.13 に示す。この曲線は実験結果を最も良く再現するものではないが、両者はほぼ一致するといえよう。

以上より、バイポーラロン状態が  $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  のみならず  $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  においても、ある程度の格子歪みを伴って実現していると期待できる。この超格子構造の周期は、Knight シフトとスピン磁化率を比較しスピン濃度  $A_b$  を決定することにより推定できる。

### 4.2.2 スピン磁化率

$\beta\text{-Cu}_{0.42}\text{V}_2\text{O}_5$  では、バイポーラロンと常磁性スピンが共存することがわかったので、スピン磁化率は次のように表わせる。

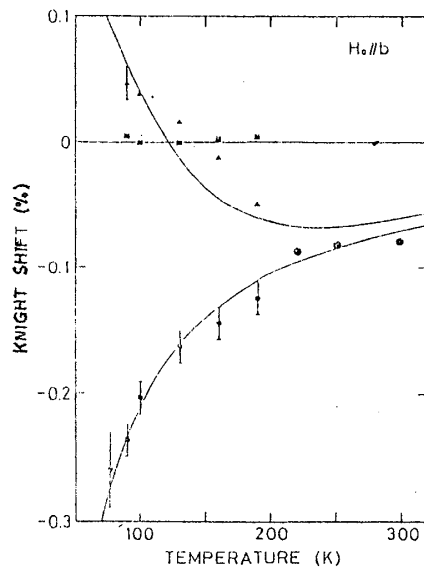


図 4.13  $^{51}\text{V}$  核の Knight シフトの温度変化  
図中の実線は (27) と (28) による計算値



$$\chi_d(T) = \chi_{\text{pair}}(T) + \chi_{\text{isolate}}(T) = \frac{C_p}{T} \frac{e^{-4/T}}{1 + e^{-4/T}} + \frac{C_i}{T} \quad (29)$$

図 4.14 は,  $A = 300\text{K}$ ,  $C_p = 0.096\text{ emuK/mole}$ ,  $C_i = 0.062\text{ emuK/mole}$  とした時の  $\chi_d(T)$  と  $\chi_{\text{pair}}(T)$  の計算値を, それぞれ実線と破線で示したもので, 実験結果を良く再現している。 $C_p$  と  $C_i$  から得られる合計の Curie 定数は  $0.158\text{ emuK/mole}$  となり, Cu 濃度から期待される値と完全に一致する。

$\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  と同様に, バイポーラロンが  $V_1$  位置で実現し, 常磁性スピンが  $V_3$  位置に存在すると考えると, それぞれのスピン濃度は

$$A_b = 0.382, \quad A_i = 0.247$$

となる。

この結果から, バイポーラロンが長距離秩序を起こした時に期待される b 軸方向の超格子構造の周期は, 格子定数の  $A_b^1 = 2.6$  倍である。

最近, 金井と鹿児島は  $\beta\text{-Cu}_{0.42}\text{V}_2\text{O}_5$  の X 線回折を行い,  $200\text{K}$  以下の温度領域で b 軸方向における格子定数の約 3 倍の周期を持った超格子構造を観測した。<sup>57)</sup> すなわち  $\beta\text{-Cu}_{0.42}\text{V}_2\text{O}_5$  においても, バイポーラロン状態が実現していると結論できる。現在,  $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  系で  $x = 0.31$ ,  $0.62$  等についても研究中であるが, これらは  $x = 0.42$  の結果の詳しい解析とともに別の機会に発表するつもりである。

### 4.3 $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

#### 4.3.1 $^{51}\text{V}$ 核の四重極相互作用

共鳴線 A の Knight シフトは小さく, 2 次の核四重極効果も無視できるので, これは  $\text{V}^{5+}$  の信号に対応すると考えられる。

一方, 共鳴線 B は,  $\text{V}^{4+}$  と  $\text{V}^{5+}$  の混合原子価状態にある  $^{51}\text{V}$  核の信号に対応すると考えられる。

$\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の場合と同様に解析を進めた結果共鳴線 B の核四重極パラメーターは表 4.3 のとおりになった。図 4.15 の実線は,  $T = 77$  と  $291\text{K}$

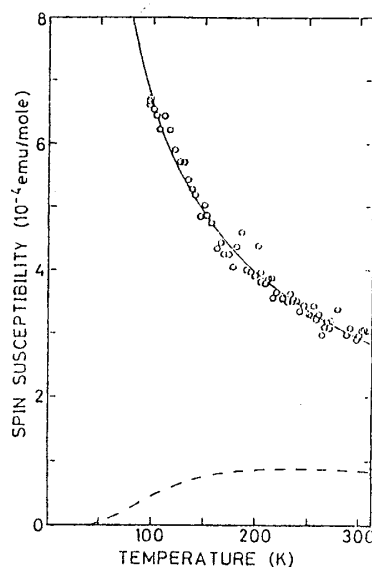


図 4.14 スピン磁化率の温度変化  
図中の実線と破線は, それぞれ (29) による計算値とバイポーラロンからの寄与

表 4.3  $^{51}\text{V}$  共鳴線 B の核四重極パラメーター

$T(\text{K})$	$\nu_Q(\text{MHz})$	$\eta$	$\Omega$
77	0.313	0.05	$55^\circ$
291	0.289	0.70	$10^\circ$

擬一次元導体  $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  における「バイポーラロン」の微視的証拠とその伝導機構における (2) の計算値で、実験結果との一致は良い。

次に、図 4.16 は、室温における共鳴線 A (▲) と B (●) の核四重極効果によるサテライトの (b, c\*) 面内の異方性で、実線は次式に基づいた計算値である。

$$\Delta\nu^{(1)} = \frac{\nu_Q}{2} \{ [(\eta + 3) \cos^2 \Omega - 2\eta] \cos^2 \psi + \eta - 1 \} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \Delta\nu_m^{(2)} = & -\frac{\nu_Q^2}{\nu_L} m \left\{ \frac{17}{24} [(\eta + 3) \cos^2 \Omega - 2\eta]^2 \cos^4 \psi \right. \\ & + \frac{1}{12} [27(\eta - 1)(\eta + 3) \cos^2 \Omega - 2(17\eta + 3)\eta] \cos^2 \psi \\ & \left. + \frac{1}{24} (\eta + 3)^2 \right\} \quad (31) \end{aligned}$$

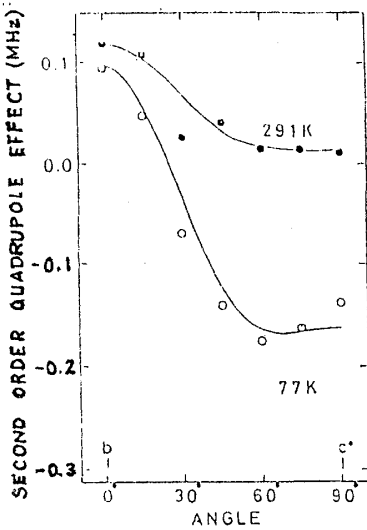


図 4.15  $^{51}\text{V}$  共鳴線 B の核四重極効果の異方性  
図中の実線は (2) による計算値

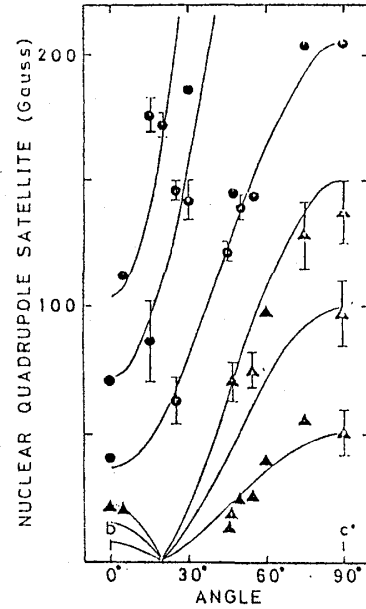


図 4.16  $^{51}\text{V}$  核の四重極効果によるサテライトの異方性  
図中の実線は (30) と (31) による計算値

(30) と (31) は、それぞれ 1 次と 2 次の核四重極効果による  $m-1 \rightarrow m$  遷移のシフトと  $m \rightarrow m+1$  遷移のシフトの間隔を表わす。ここに変数は (2) で定義したものと同一である。共鳴線 A の核四重極パラメーターは、 $\nu_Q = 0.056 \text{ MHz}$ 、 $\eta = 0.7$ 、 $\Omega = 0^\circ$  と決定された。

$\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  における  $^{51}\text{V}$  核の Knight シフトの実験結果は第 3 章に示したが、この結果の詳しい解析は現在進行中であるので、ここでは触れないことにする。

4.3.2  $\text{Li}^+$ の運動

$\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ における $\text{Li}^+$ は、室温付近では運動による尖鋭化を起こしていると考えられる。そこで、 $\text{Li}$ 濃度が0.36の場合の線幅の温度変化に対して、久保一富田の理論式<sup>53)</sup>

$$\tau_h = \frac{4\ln 2}{r\pi} \frac{1}{\Delta H} \tan\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{\Delta H}{\Delta H_0}\right)^2\right] \quad (32)$$

を適用し、運動の相関時間 $\tau_h$ を導出した。その結果が図4.17である。但し、完全に運動が止まった時の幅 $\Delta H_0$ は、77Kにおける値2.71Gを用いた。また実験上、完全には尖鋭化できない磁場の不均一性等による幅として、 $\text{LiCl}$ 水溶液中の $\text{Li}^+$ の幅0.28Gを適用した。図4.17から $\tau_h$ は活性化型の温度変化をしていることがわかる。

$$\tau_h = \tau_h^0 e^{E/T} = \nu_0^{-1} e^{E/T} \quad (33)$$

ここで $\nu_0$ は attempt 周波数、 $E$ は活性化エネルギーである。図4.17の実線から、 $\nu_0 = 4.69 \times 10^6 \text{ Hz}$ 、 $E = 822 \text{ K}$ が得られ、Gendell 達の結果とほぼ一致していることがわかった<sup>58)</sup>。この活性化エネルギーの値は、イオンの運動としては比較的低いものである。最近、電子イオン導電性を示す物質が注目を集めているが、この結果は、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ がその一候補となり得ることを示している。

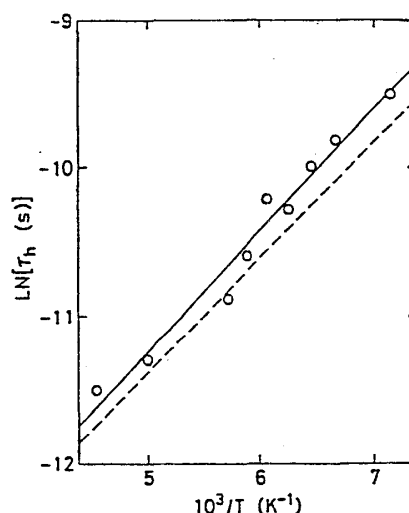


図4.17  $\text{Li}^+$ の運動の相関時間の温度変化

図中の実線と破線は、それぞれ(33)による計算値とGendell達の結果

## 第5章 結 論

擬一次元導体 $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 系の基底状態は非磁氣的で、熱的に励起された'single'ポーラロンが磁氣的性質を担っていることが、 $^{51}\text{V}$ 核のKnightシフト、及びスピン磁化率等から明らかにされた。さらにX線回折の実験によって、この系で超格子構造が観測されていることから、格子歪みを伴ってバイポーラロンが実現していると考えられる。すなわち、強い電子-格子相互作用を介した実空間における電子対が、近接位置でスピン一重項となって形成されていると考えられる。

この立場で $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の電子スピン緩和を検討した結果、混合原子価状態( $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ )の価

擬一次元導体  $\beta$ - $M_xV_2O_5$  における「バイポーラロン」の微視的証拠とその伝導機構  
数揺動時間は約  $10^{-11}$ s で、19K から室温に至る温度範囲でほぼ一定であることが明らかにされた。この結果をもとに一次元軸に垂直な電気伝導機構は、電子のホッピング運動による拡散的伝導として説明できた。これに対して一次元軸方向の高い電気伝導度は、約 200Å の周期的バイポーラロンの集団運動として理解できた。この集団運動のピン止めエネルギーは約 0.049eV であった。

さらに  $\beta$ - $Na_xV_2O_5$  では、バイポーラロン間の重なり積分が、それらの間の Coulomb 斥力に比べて遙かに小さい為に、一次元的な Wigner 結晶が実現していると考えられる。

## 謝 辞

本研究における実験、検討等全ての面にわたって御指導を頂いた長沢博先生に深く感謝致します。また EPR の実験方法について詳細なる助言を頂いた高橋利宏先生（現在、パリ南大学固体物理学研究所）に感謝致します。さらに長沢研究室の方々の御親切に感謝致します。

## 参考文献

- 1) R. E. Peierls: *Quantum Theory of Solids* (Clarendon Press, Oxford, 1955) p.108.
- 2) D. Jérôme and H. J. Schulz: *Adv. Phys.* **31** (1982) 299.
- 3) R. H. Wallis, N. Sol and A. Zylbersztein: *Solid State Commun.* **23** (1977) 539.
- 4) D. Kaplan and A. Zylbersztein: *J. Phys. (France)* **37** (1976) L-123.
- 5) B. K. Chakraverty, M. J. Sienko and J. Bonnerot: *Phys. Rev.* **B17** (1978) 3781.
- 6) P. W. Anderson: *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 953.
- 7) T. M. Rice and L. Sneddon: *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 689.
- 8) H. Nagasawa: *Phys. Status Solidi* **b109** (1982) 749.
- 9) A. D. Wadsley: *Acta Crystallogr.* **8** (1955) 695.
- 10) R. P. Ozerov, G. A. Gol'der and G. S. Zhdanov: *Sov. Phys. -Crystallogr.* **2** (1957) 211.
- 11) H. Kobayashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 1315.
- 12) J. Galy, J. Darriet, A. Casalot and J. B. Goodenough: *J. Solid State Chem.* **1** (1970) 339.
- 13) A. Alexandrov and J. Ranninger: *Phys. Rev.* **B23** (1981) 1796.
- 14) A. Alexandrov and J. Ranninger: *Phys. Rev.* **B24** (1981) 1164.
- 15) K. Kubo and S. Takada: preprint.
- 16) R. P. Ozerov: *Sov. Phys. -Crystallogr.* **2** (1957) 219.
- 17) J. H. Perlstein and M. J. Sienko: *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 174.
- 18) M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito and A. J. Heeger: *Phys. Rev.* **B10** (1974) 1298.

- 19) W. J. Gunning, A. J. Heeger, R. H. Wallis, N. Sol and A. Zylbersztein: *Solid State Commun.* **26** (1978) 155.
- 20) C. S. Jacobsen, D. B. Tanner, A. F. Garito and A. J. Heeger: *Phys. Rev. Lett.* **33** (1974) 1559.
- 21) K. Maruyama and H. Nagasawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **48** (1980) 2159.
- 22) T. Erata, T. Takahashi and H. Nagasawa: *Solid State Commun.* **39** (1981) 1125.
- 23) A. Friederich, D. Kaplan, N. Sol and R. H. Wallis: *J. Phys. (France)* **39** (1978) L-343.
- 24) A. Friederich, D. Kaplan, N. Sol: *Solid State Commun.* **25** (1978) 633.
- 25) T. Takahashi and H. Nagasawa: *Solid State Commun.* **39** (1981) 1125.
- 26) Y. Kanai, S. Kagoshima and H. Nagasawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** (1982) 697.
- 27) A. Casalot and P. Hagenmuller: *J. phys. Chem. Solids* **30** (1969) 1341.
- 28) G. Villeneuve, H. Kessler and J. P. Chaminade: *J. Phys. (France)* **37** (1976) C4-79.
- 29) I. F. Shchegolev: *Phys. Status Solidi* **a12** (1972) 9.
- 30) G. Sperlich, W. D. Lazé and G. Bang: *Solid State Commun.* **16** (1975) 489.
- 31) D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. Disalvo and J. W. Waszczak: *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2800.
- 32) M. Onoda, T. Takahashi and H. Nagasawa: *Phys. Status Solidi* **b109** (1982) 793.
- 33) M. Onoda, T. Takahashi and H. Nagasawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** (1982) 3868.
- 34) J. B. Goodenough: *J. Solid State Chem.* **1** (1970) 349.
- 35) K. Narita, J. Umeda and H. Kusumoto: *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 2719.
- 36) A. Narath: *Phys. Rev.* **162** (1967) 320.
- 37) H. Nagasawa, S. K. Takeshita and Y. Tomono: *J. Phys. Soc. Jpn.* **19** (1964) 764.
- 38) H. G. Bachmann, F. R. Ahmed and W. H. Barnes: *Z. Kristallogr.* **115** (1961) 110.
- 39) J. P. Pouget, H. Launois, T. M. Rice, P. Dernier, A. Gossard, G. Villeneuve and P. Hagenmuller: *Phys. Rev.* **B10** (1974) 1801.
- 40) A. M. Clogston and V. Jaccarino: *Phys. Rev.* **121** (1961) 1357.
- 41) J. M. Winter: *Magnetic Resonance in Metals* (Oxford University Press, 1971).
- 42) A. J. Freeman and R. E. Watson: *Magnetism*, ed. G. T. Rado and H. Suhl (Academic Press, New York, 1965) Vol. IIA, p. 167.
- 43) J. P. Pouget, P. Lederer, D. S. Shreiber, H. Launois, D. Wohlleben, A. Casalot and G. Villeneuve: *J. Phys. Chem. Solids* **33** (1972) 1961.
- 44) K. Takahashi, H. Yasuoka, Y. Ueda and K. Kosuge: *Proceeding of International Conference of Magnetism 1982 in Kyoto*, to be published.
- 45) M. H. Boon: *Physica* **30** (1964) 1326.

- 46) C. Shlenker, R. Buder, B. D. Nguyen, J. Dumas, A. Friederich, D. Kaplan and N. Sol: J. Appl. Phys. **50** (1979) 1720.
- 47) A. Abragam and B. Bleaney: *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon Press, Oxford, 1970) p. 401.
- 48) V. A. Ioffe and I. B. Patrino: Sov. Phys. —Solid State **10** (1968) 639.
- 49) A. Kahn, J. Livage and R. Collongues: Phys. Status Solidi **a26** (1974) 175.
- 50) M. Onoda and H. Nagasawa: to be published in J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) No. 6.
- 51) A. Abragam: *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, Oxford, 1961) p. 292.
- 52) P. W. Anderson: J. Phys. Soc. Jpn. **9** (1954) 316.
- 53) R. Kubo and K. Tomita: J. Phys. Soc. Jpn. **9** (1954) 888.
- 54) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976) 5th ed., p. 542.
- 55) A. N. Bloch, R. B. Weisman and C. M. Varma: Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 753.
- 56) C. D. Amarasekara, Y. Miyako, P. H. Keesom and G. D. Khattak: Phys. Rev. **B27** (1983) 978.
- 57) Y. Kanai and S. Kagoshima: private communication.
- 58) J. Gendell, R. M. Cotts and M. J. Sienko: J. Chem. Phys. **37** (1962) 220.